

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR LE GRADE

DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Mohamed ANNOUAR

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude d'hydrolyse
de divers sels de zinc
et à l'étude de sels complexes de zinc

DEUXIÈME THÈSE

Proposition donnée par la Faculté

Soutenance le 28 juin 1947 devant la Commission d'Examen

MM. E. CARRIÈRE		<i>président.</i>
G. REBOUL		
M. MOUSSERON		<i>assesseurs.</i>

IMPRIMERIE CLÉMENT BRUNEL
18, RUE DOM-VAISSETTE
MONTPELLIER
1947

FACULTÉ DES SCIENCES
DE
L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

DOYEN

M. P. MATHIAS, *professeur de Zoologie et Biologie générale*

PROFESSEURS HONORAIRES

E. BATAILLON, R. JACQUES, J. PAVILLARD, J. CABANNES

MAITRES DE CONFERENCE HONORAIRE

F. MOURGUES et L. MAURY

PROFESSEURS

MM.

G. REBOUL	<i>Physique</i>
E. TURIÈRE	<i>Mécanique rationnelle</i>
P. HUMBERT	<i>Mathématiques pures</i>
L. GAY	<i>Chimie</i>
J. SOULA	<i>Mathématiques</i>
E. CARRIÈRE	<i>Chimie</i>
M. MOUSSERON	<i>Chimie</i>
L. EMBERGER	<i>Botanique</i>
Ch. BOUHET	<i>Physique</i>
G. DENIZOT	<i>Géologie</i>
P. CHATELAIN	<i>Minéralogie</i>

MAITRES DE CONFERENCES

MM.

P. DIVE	<i>Mathématiques</i>
O. TUZET (Mlle)	<i>Zoologie</i>
G. CAUQUIL (Mlle)	<i>Chimie</i>

SECRETAIRES HONORAIRES

MM.

A. BABY.
L. DUBOIS.



A SA MAJESTE MOHAMED ZAHER SHAH

ROI D'AFGHANISTAN

A

S. A. R. LE MARECHAL SHAH WALI KHAN

MINISTRE PLÉNIPOTENTIAIRE D'AFGHANISTAN A PARIS

A LA MEMOIRE DE MON FRERE

A MON PERE

A MA MERE

A MES SŒURS

A TOUS LES MIENS

A MES AMIS

A MON MAITRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR EMILE CARRIERE

*En témoignage de profonde
gratitude.*

A MES MAITRES

DE LA FACULTE DES SCIENCES DE MONTPELLIER

**Contribution à l'étude d'hydrolyse
de divers sels de zinc
et à l'étude de sels complexes de zinc**

INTRODUCTION

Les travaux concernant l'hydrolyse du chlorure, du nitrate et du sulfate de zinc, ainsi que la formation des sels complexes de zinc tels que les vanadates, molybdates et tungstates de zinc, étant peu nombreux, il nous a paru intéressant de poursuivre des recherches dans ces deux domaines.

Ce travail comprend, en conséquence, deux parties :

Dans une première partie, qui est une contribution à l'étude du chlorure, du nitrate et du sulfate de zinc, nous avons étudié, dans un premier chapitre, les courbes de neutralisation de ces sels de zinc et leur application au dosage volumétrique du zinc; dans un second chapitre, l'hydrolyse du chlorure de zinc; dans un troisième chapitre, l'hydrolyse du nitrate de zinc; dans un quatrième chapitre, l'hydrolyse du sulfate de zinc.

Dans la deuxième partie, relative à l'obtention des sels complexes de zinc, nous avons étudié dans un premier chapitre la constitution des vanadates de zinc en fonction du pH ; dans un second chapitre, la constitution des molybdates de zinc en fonction du pH ; dans un troisième chapitre, la constitution des tungstates de zinc en fonction du pH .

Ce travail a été effectué à l'Institut de Chimie de Montpellier, dans le laboratoire de M. le professeur Carrière, sous sa direction et celle de M. Guiter, docteur et agrégé ès sciences physiques.

Qu'il me soit permis d'exprimer, ici, à M. le professeur Carrière, ma respectueuse et profonde gratitude pour m'avoir accepté dans son laboratoire et m'avoir prodigué ses directives et ses conseils judicieux et éclairés.

Je dois également adresser mes vifs remerciements à M. Guiter, qui s'est tout particulièrement intéressé à ce travail et qui m'a accordé à tout moment, son précieux concours.

Je remercie M. le professeur Reboul, membre correspondant de l'Institut, de l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de faire partie de mon jury et en me proposant le second sujet de thèse.

Je remercie M. le professeur Mousseron, directeur de l'Institut de Chimie, du bienveillant intérêt qu'il a bien voulu porter à mes études et à mes recherches et de l'honneur qu'il m'a fait, en acceptant de faire partie de mon jury.

PREMIÈRE PARTIE

**Contribution à l'étude du chlorure du nitrate
et du sulfate de zinc**

CHAPITRE PREMIER

Étude des courbes de neutralisation du chlorure, du nitrate et du sulfate de zinc et méthodes de dosage des sels de zinc

I. — ETUDE DES COURBES DE NEUTRALISATION DU CHLORURE, DU NITRATE ET DU SULFATE DE ZINC

Les courbes de neutralisation du chlorure, du nitrate et du sulfate de zinc, ont été établies par CARRIÈRE, GUITER et PORTAL (1), et elles ont été vérifiées par moi-même. Ces courbes résultent des données figurant dans le tableau ci-dessous :

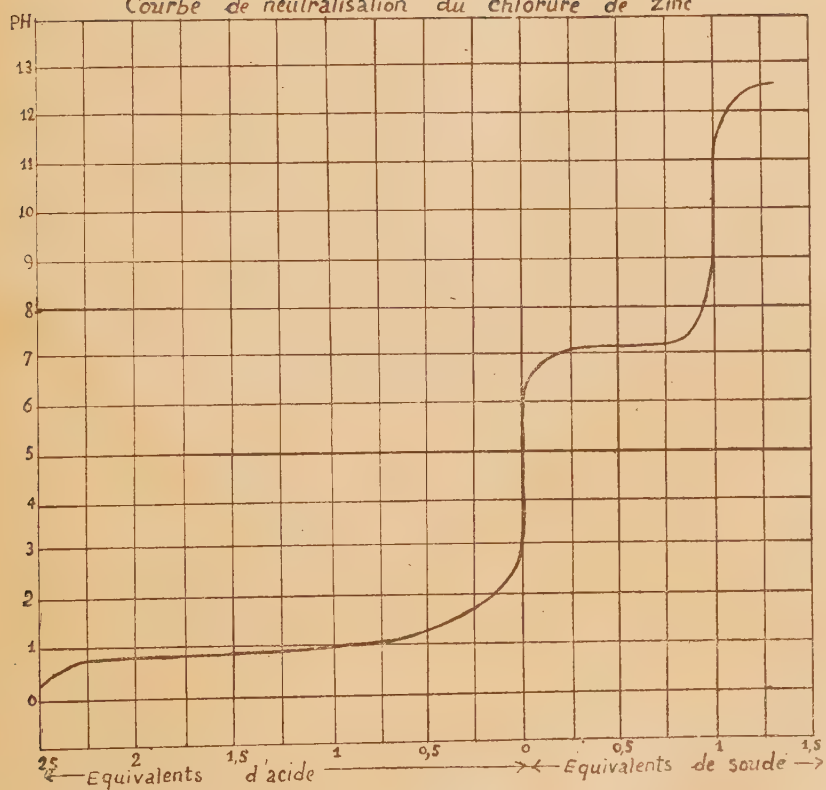
l'équivalent du sel de zinc se rapporte à $\frac{\text{Zn gr.}}{2}$. Les pH sont

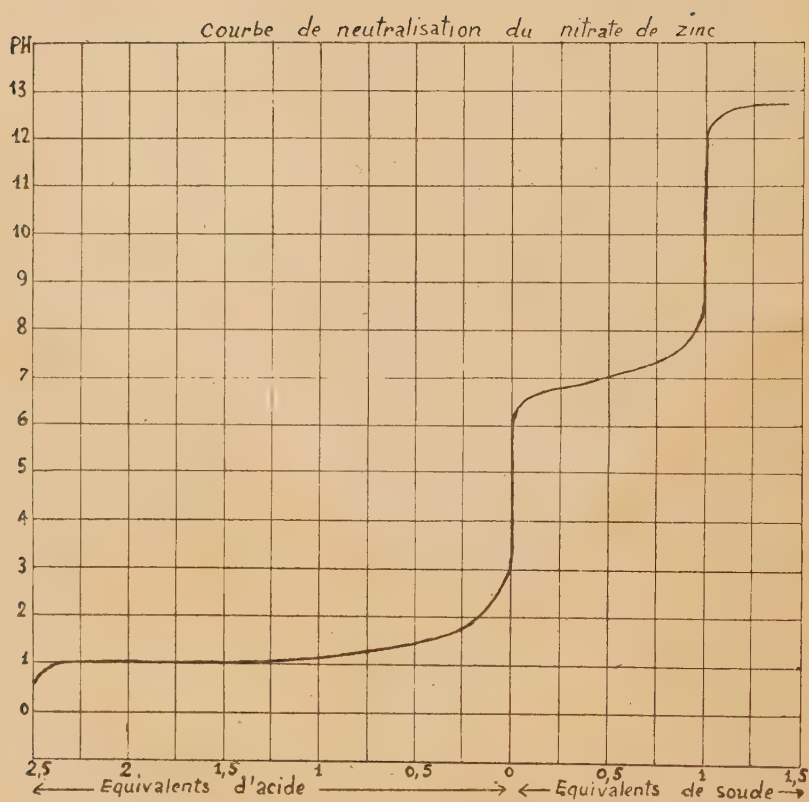
portés en ordonnées, les équivalents d'acide étant portés à gauche et les équivalents de base à droite de l'origine O.

Pour les mesures relatives au chlorure de zinc, l'acide utilisé est l'acide chlorhydrique et pour les mesures relatives au nitrate de zinc, l'acide utilisé est l'acide nitrique.

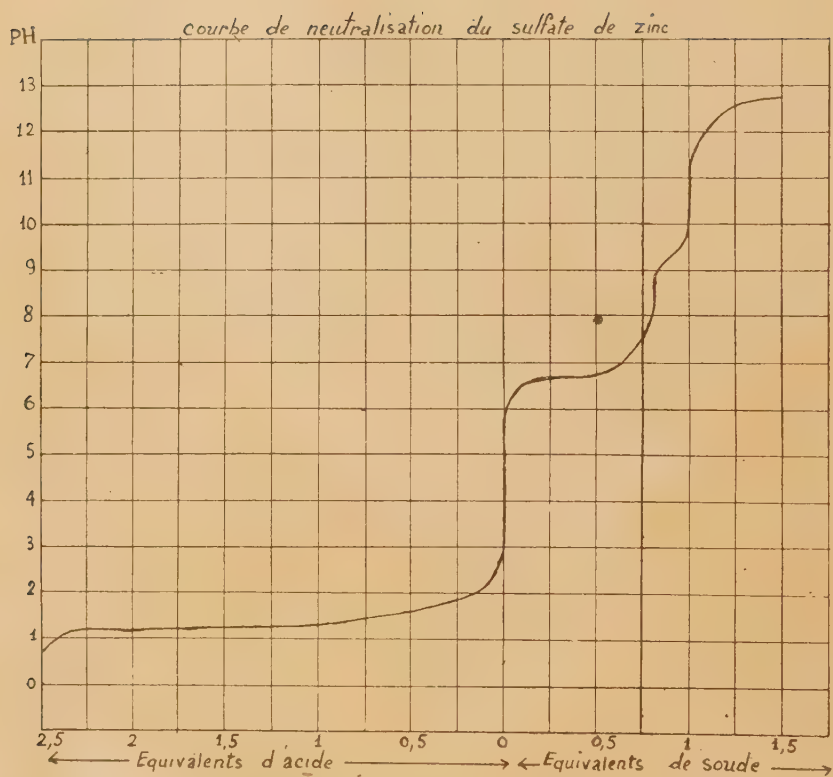
Equivalents d'acide pour un équivalent de sel	Equivalents de soude pour un équivalent de sel	pH chlorure	pH nitrate
2,5	0	0,2	0,2
2,45	0	0,4	0,4
2,4	0	0,8	0,8
1	0	1	1
0,9	0	1	1
0,8	0	1,1	1,1
0,7	0	1,2	1,2
0,6	0	1,3	1,3
0,5	0	1,3	1,3
0,4	0	1,4	1,4
0,3	0	1,6	1,6
0,25	0	1,7	1,7
0,2	0	1,9	1,9
0,15	0	2	2
0,1	0	2,2	2,3
0,05	0	2,5	2,6
0	0	4,3	6,3
0	0,05	6,7	6,5
0	0,1	6,8	6,7
0	0,2	6,9	6,8
0	0,3	7,1	6,9
0	0,4	7,1	7
0	0,5	7,1	7,1
0	0,6	7,1	7,1
0	0,65	7,1	7,1
0	0,7	7,2	7,2
0	0,75	7,3	7,3
0	0,8	7,3	7,4
0	0,85	7,4	7,6
0	0,9	7,6	7,6
0	0,95	8,1	7,8
0	1	11,2	11,3
0	1,15	11,8	12
0	1,2	12,1	12,5
0	1,3	12,5	12,6
0	1,4	12,6	12,6

Courbe de neutralisation du chlorure de zinc





Equivalents d'acide sulfurique pour un équivalent de sel	Equivalents de soude pour un équivalent de sel	pH
—	—	—
2,5	0	0,7
2,45	0	1
2,4	0	1,2
2	0	1,2
1,5	0	1,2
1	0	1,3
0,95	0	1,3
0,9	0	1,4
0,7	0	1,5
0,6	0	1,6
0,5	0	1,7
0,4	0	1,7
0,3 •	0	1,8
0,2	0	1,9
0,1	0	2,2
0,05	0	2,4
0	0	2,8
0	0,05 *	6,4
0	0,1	6,6
0	0,3	6,7
0	0,5	6,8
0	0,6	6,9
0	0,65	7,1
0	0,7	7,3
0	0,75	7,6
0	0,8	8
0	0,85	9,2
0	0,9	9,3
0	0,95	9,4
0	1	11,5
0	1,05	11,8
0	1,1	12
0	1,15	12,3
0	1,2	12,6
0	1,3	12,7
0	1,5	12,8



II. — METHODES DE DOSAGE DES SELS DE ZINC

A. — MÉTHODE VOLUMÉTRIQUE (1)

1. — *Dosage du zinc sous forme de nitrate ou de chlorure de zinc*

Les courbes de dosage potentiométrique du chlorure, et du nitrate de zinc, font apparaître deux variations brusques de pH; la première de 3 à 6,5 correspondant à la neutralisation de l'acide nitrique ou chlorhydrique; la seconde de 8,5 à 11,8 correspondant à la libération de l'hydroxyde de zinc. Cette variation englobe le virage de la phénolphthaléine. Les deux variations sont reliées par un segment de droite de pente faible.

En s'appuyant sur ces données, le dosage alcalimétrique du zinc avec deux indicateurs, est réalisé de la manière suivante: A 20 cm³ de solution de nitrate ou de chlorure de zinc, on ajoute une ou deux gouttes de méthylorange, quelques gouttes (5 gouttes) de phénolphthaléine, et on fait couler au moyen d'une burette la soude titrée jusqu'au virage au jaune. On note le volume v_1 de la soude utilisée. On dilue la liqueur à 200 cm³, on la porte à l'ébullition et on verse de nouveau de la soude jusqu'au virage au rouge de la phénolphthaléine. On note le volume v_2 de soude utilisé.

Le volume ($v_2 - v_1$) a servi au dosage du zinc sous forme d'hydroxyde de zinc. Cette différence de volume ($v_2 - v_1$) permet de calculer la teneur en zinc, dans les 20 cm³ de la solution de nitrate ou de chlorure de zinc.

Sachant que 1.000 cm³ de soude normale correspondent à $\frac{65,38}{2}$ gr. de zinc, ($v_2 - v_1$) cm³ correspondront à un poids

de zinc égal à :

$$\frac{(v_2 - v_1) \times 65,38}{1.000 \times 2}$$

La précision de cette méthode, est aussi grande que celle du dosage pondéral. Le dosage peut être recommencé à volonté, en repassant en milieu acide.

2. — Dosage du zinc sous forme de sulfate de zinc

La courbe de dosage potentiométrique fait apparaître trois variations brusques de pH; la première de 2,8 à 6,4 correspond à la neutralisation de l'acide sulfurique libre, cette variation de pH englobe le virage du méthylorange; la seconde de 7,6 à 9,2 correspond à la précipitation du sulfate basique $\text{SO}_3,5 \text{ZnO}$, cette variation de pH englobe le virage de la phénolphtaléine, la troisième de 9,4 à 11,5 correspond à la libération de l'hydroxyde de zinc.

Le dosage de zinc sous forme de sulfate peut être pratiqué en employant le méthylorange et la phénolphtaléine comme indicateurs; mais par suite de faux équilibres, le virage de phénolphtaléine a lieu après l'addition à l'équivalent de sel neutre de 0,75 équivalent de soude. Tout se passe comme s'il y avait formation du sulfate $\text{SO}_3,4 \text{ZnO}$.

A 20 cm³ de solution de sulfate de zinc on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique, 2 gouttes de méthylorange, 5 gouttes de phénolphtaléine et de la soude de titre connu. Soit v_1 le nombre de cm³ de soude correspondant au virage de méthylorange. On dilue la liqueur à 200 cm³, on la porte à l'ébullition et on verse de nouveau de la soude jusqu'au virage au rouge, soit v_2 le volume de soude utilisé. $(v_2 - v_1)$ cm³ ont servi au dosage de zinc de la prise d'essai sous forme de sulfate basique de formule $\text{SO}_3,4 \text{ZnO}$.

750 cm³ ou $\frac{3}{4} \times 1.000$ cm³ de soude normale correspondent à $\frac{65,38}{2}$ gr. de zinc; $(v_2 - v_1)$ correspondent à un poids

de zinc égal à :

$$\frac{65,38 \times 4 \times (v_2 - v_1)}{2 \times 1.000 \times 3}$$

La précision de cette méthode est aussi grande que celle de dosage pondéral. Le dosage peut être recommencé à volonté en repassant en milieu acide.

B. — MÉTHODE PONDÉRALE

On dissout une quantité connue de chlorure, ou de nitrate ou de sulfate de zinc, dans un peu d'eau distillée. On porte à ébullition et on ajoute goutte à goutte du carbonate de sodium à 10 %, jusqu'à ce qu'une dernière goutte ne donne plus de précipité. On précipite ainsi le zinc sous forme de carbonate de zinc. On continue à chauffer quelques minutes pour rassembler le précipité. On filtre sur un filtre sans cendre, on lave plusieurs fois. On s'assure que tout le zinc est précipité en ajoutant au filtrat du carbonate de sodium; ce filtrat doit rester clair. On poursuit le lavage jusqu'au moment où l'eau de lavage ne donne plus les réactions du chlorure, du nitrate, ou du sulfate. On sèche le précipité à l'étuve à 110°; on détache le précipité, on incinère le filtre dans une capsule de platine préalablement tarée, on y ajoute le précipité et on calcine. L'augmentation de poids de la capsule donne le poids d'oxyde de zinc dans la prise d'essai.

CHAPITRE II

Étude de l'hydrolyse du chlorure de zinc

DONNÉES BIBLIOGRAPHIQUES

VORNESENSKH et STRATOVONA (2) ont constaté que le chlorure de zinc en solution est hydrolysé et que la liqueur présente un caractère acide.

Pour DENHAM (3), cette hydrolyse donne lieu à un équilibre lent à s'établir; mais ce n'est pas l'avis de PERROT (4).

D'après RENAUD (5), il est possible qu'il y ait, dans ce désaccord, une question de catalyse ou de formation de micelles colloïdales. Pour la concentration d'une molécule de chlorure de zinc contre 75 d'eau, la proportion de sel hydrolysé est de 3,25 pour cent.

PURETÉ DU PRODUIT UTILISÉ

Nous constatons par l'analyse qualitative que le produit utilisé ne renferme que du chlore, du zinc et de l'eau.

1. Dosage du zinc:

Le zinc a été dosé par les méthodes déjà décrites. On a trouvé, en prenant la moyenne des résultats:

$$\text{Zn } \% = 46,8$$

$$\text{Zn } \% \text{ théorique} = 47,9$$

2. Dosage du chlore:

On dose le chlore à l'état de chlorure d'argent. A la solution étendue et froide de chlorure de zinc, acidulée par l'acide nitrique, on verse la solution de nitrate d'argent. On agite vivement et on laisse déposer. Dans la liqueur éclaircie par le repos, on verse encore quelques gouttes de nitrate d'argent pour s'assurer que tout le chlore a été précipité. On chauffe doucement au bain-marie pour mieux rassembler le précipité du chlorure d'argent. On laisse refroidir, on filtre sur un filtre sans cendre, on lave le précipité plusieurs fois à l'eau bouillante jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent plus de précipité avec l'acide chlorhydrique. On sèche à l'étuve à 110°, on détache le précipité, on calcine le filtre, on imprègne les cendres d'acide chlorhydrique qu'on fait évaporer. On ajoute le chlorure d'argent et on pèse.

On a trouvé :

$$\text{Cl \%} = 45,5$$

$$\text{Cl \% théorique} = 52,1$$

3. Dosage de l'eau:

Nous mettons dans une capsule de platine préalablement tarée, une quantité connue du chlorure de zinc que nous portons à 110° dans une étuve pendant deux heures. Après refroidissement, on pèse. Après plusieurs essais et en prenant la moyenne des résultats, on a trouvé :

$$\text{H}_2\text{O \%} = 2,4$$

L'analyse du chlorure de zinc que nous venons d'effectuer montre qu'il est faiblement basique. Ce chlorure renferme, en effet, moins de chlore qu'il ne faudrait, le chlore ayant été remplacé par l'hydroxyle OH.

PURIFICATION DU CHLORURE DE ZINC UTILISÉ

1. Par cristallisation:

On sature de chlorure de zinc, une solution à 2,5 % d'acide chlorhydrique. On abandonne cette solution dans un dessiccateur. Au bout de quelques heures, il se dépose des cristaux de chlorure de zinc. On les essore, on les lave à l'alcool un peu

étendu. On les laisse sécher dans un dessiccateur pendant quatre jours.

Contrôle de la pureté du chlorure de zinc ainsi cristallisé:

D'après l'analyse, le chlorure de zinc ainsi obtenu correspond à la formule $\text{Cl}_2 \text{Zn}, \text{H}_2\text{O}$.

Trouvé: $\text{Zn \%} = 42,9$ $\text{Cl \%} = 46,2$

Théorique: $\text{Zn \%} = 42,4$ $\text{Cl \%} = 46,1$

Cet hydrate de chlorure de zinc est signalé par MYLIUS et DIETZ (6). D'après SCHLINDLER (7), il se présente en plaques hexagonales très déliquescentes, très solubles dans l'eau et dans l'alcool. Il prend naissance à une température comprise entre 20 et 40°.

2. Purification par voie sèche:

On met le chlorure de zinc dans un tube en verre. On y fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux pendant deux heures. Le tube contenant le chlorure de zinc est maintenu à 100°. Après cette opération, on laisse sécher le chlorure de zinc dans un dessiccateur, puis on l'analyse, on a trouvé:

$\text{Zn \%} = 43,8$ $\text{Cl \%} = 47,6$

Théorique: $\text{Zn \%} = 47,9$ $\text{Cl \%} = 52,1$

Si on fait le rapport des pour cents théoriques et expérimentaux, on trouve:

Rapport des % théoriques:

$$\frac{\text{Zn \%}}{\text{Cl \%}} = \frac{47,9}{52,1} = 0,919$$

Rapport des % expérimentaux:

$$\frac{\text{Zn \%}}{\text{Cl \%}} = \frac{43,8}{47,6} = 0,920$$

On peut considérer le chlorure de zinc ainsi obtenu comme pur, mais il est hydraté. D'après ces résultats, le chlorure de zinc ainsi obtenu correspond à la formule



HYDROLYSE DU CHLORURE DE ZINC

Le chlorure de zinc anhydre utilisé pour l'analyse ne se dissout complètement dans l'eau qu'à l'ébullition; mais par refroidissement, la solution devient trouble. Il se forme des micelles colloïdales qui restent en suspension dans la solution et par suite l'hydrolyse donne lieu à un équilibre lent à s'établir. C'est ce que DENHAM (3) et RENAUD (5) ont remarqué.

Les phénomènes analogues se produisent avec le chlorure de zinc purifié par voie sèche.

La solution du chlorure de zinc à une molécule d'eau que nous avons obtenu par cristallisation ne donne, au contraire, pas lieu à la formation de ces micelles colloïdales.

Pour l'étude d'hydrolyse, nous adoptons la méthode déjà employée par CARRIÈRE et FAURE (8), pour l'étude de l'hydrolyse du chlorure et du sulfate d'aluminium; CARRIÈRE et LAFFITE (9) pour l'étude de l'hydrolyse du chlorure mercurique et par RIZA/BERKEM (10). pour l'étude de l'hydrolyse du tungstate de sodium.

Nous avons employé une solution à $0,0991 \frac{\text{Cl}_2 \cdot \text{Zn molgr}}{\text{litre}}$

obtenue avec de l'eau bidistillée de $\text{pH} = 6,6$. On pratique une série de dédoublements en ajoutant à un volume déterminé de la solution considérée un volume égal d'eau bidistillée.

A la température ambiante, on attend deux heures avant de prendre le pH pour que l'équilibre soit bien établi. Pour chaque dédoublement, nous mesurons le pH avec le colorimètre Hellige qui donne le pH à 0,1 unité près. Nous avons employé des fioles en pyrex.

Nous savons, d'après la théorie de l'hydrolyse des sels minéraux par GUITER (11) qu'une réaction d'hydrolyse correspond à un transfert de charges électriques d'un ion de radical acide à un ion de radical hydroxyle, dans le cas d'un sel d'acide faible; d'un cation métal à un cation hydrogène dans le cas

d'un sel de base faible. C'est ce dernier cas que nous avons envisagé, pour l'étude de l'hydrolyse des sels de zinc.

L'état de la solution saline étudiée est fonction de la concentration en cation hydrogène caractérisé par le pH et de la concentration du zinc caractérisé par le pZn. C'est-à-dire le cologarithme de la concentration en ions grammes de zinc.

La méthode consiste donc à déterminer la concentration des ions hydrogènes des différentes solutions déduites les unes des autres par dilution; il faut, par suite, mesurer le pH de ces diverses solutions.

Connaissant le pH et la concentration en ions grammes de zinc (Zn^{++}), nous calculons la concentration en ions, (H^+) et le pZn.

Nous obtenons en outre ΔpZn et ΔpH qui sont les variations de ces grandeurs d'un dédoublement au suivant. Ce sont les logarithmes respectifs des rapports entre les concentrations successives en ion Zn^{++} et en ion H^+ . On a obtenu les résultats suivants:

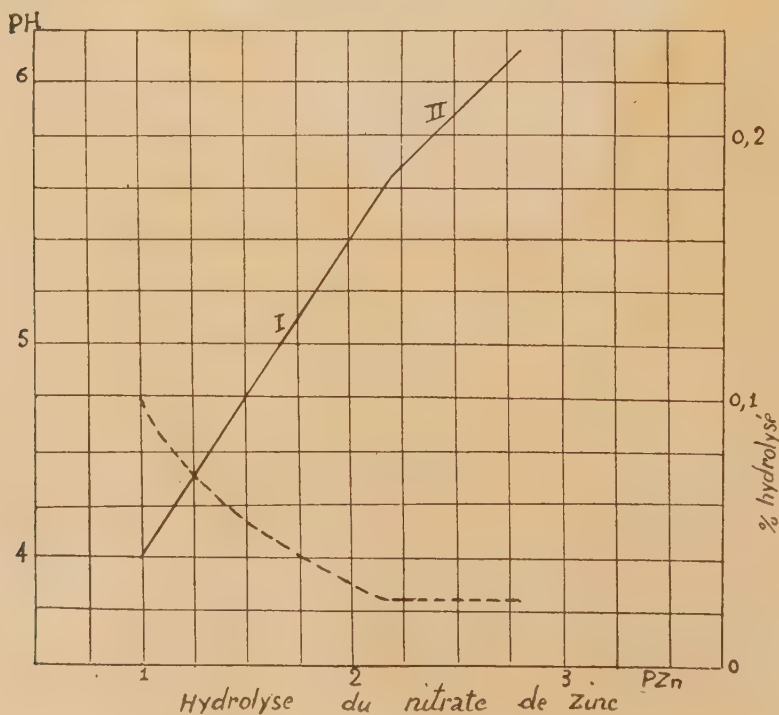
N° du dédou- blement	Concentration en ion gr. Zn^{++}	pZn	ΔpZn	pH	ΔpH	Concentration (H_2+) en ion $H^+ \times 10^6$	$\frac{(H_2+)}{(H_1+)}$
	litre						
0	0,0991	1		4,0		100	
			0,3		0,45		0,35
1	0,04955	1,3		4,45		35,5	
			0,3		0,45		0,35
2	0,024775	1,6		4,9		12,6	
			0,3		0,45		0,35
3	0,123875	1,9		5,35		4,47	
			0,3		0,45		0,35
4	0,0061937	2,2		5,8		1,6	
			0,3		0,3		0,5
5	0,0030968	2,5		6,1		0,80	
			0,3		0,3		0,5
6	0,0015484	2,8		6,4		0,40	
			0,3		0,2		0,6
7	0,0007742	3,1		6,6		0,25	

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

Pour l'interprétation des résultats, nous ferons l'hypothèse suivante: les produits salins participant à l'hydrolyse ne subissent pas de dissociation électrolytique partielle; ces produits sont complètement ionisés ou bien ils ne le sont pas du tout.

Si nous construisons la courbe des pH en fonction des pZn, nous constatons que la courbe est constituée par deux segments de droites numérotés I et II (courbe en trait plein).

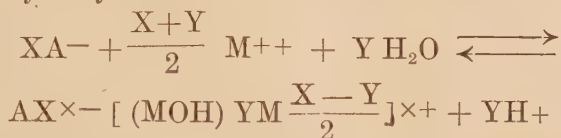
Chaque segment correspond à un phénomène d'hydrolyse particulier, la pente fixant une variation ΔpH du pH pour une variation ΔpZn du pZN étant différente pour les deux segments de droite.



ETUDE DE L'HYDROLYSE

POUR LES QUATRE PREMIERS DEDOUBLEMENTS

D'après la théorie de M. GUITER dans le cas d'hydrolyse d'un sel d'anion monovalent et de cation bivalent, la réaction générale d'hydrolyse est:



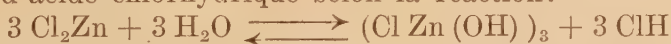
On envisage donc la formation de sels basiques.

Nous remarquons que pour les quatre premiers dédoublements, on a: $3 \Delta p \text{ Zn} = 2 \Delta p \text{ H}$

en effet $3 \times 0,3 = 2 \times 0,45 = 0,9$

L'équation d'hydrolyse doit donc satisfaire à cette condition.

L'hydrolyse peut s'interpréter, en invoquant la formation d'un chlorure de zinc basique non ionisé et trimérisé et la libération d'acide chlorhydrique selon la réaction:



ou sous forme cationique:



L'application de la loi d'action de masse à cet équilibre, nous permet de déterminer la constante d'équilibre K_1 en représentant entre crochets les concentrations des ions et des corps réagissants.

$$\frac{[(\text{Cl Zn (OH)})_3] [\text{H}^+]^3}{[\text{Cl}^-]^3 [\text{Zn}^{++}]^3} = K_1$$

mais

$$[(\text{Cl Zn (OH)})_3] = \frac{[\text{H}^+]}{3}$$

et

$$[\text{Cl}^-] = 2 [\text{Zn}^{++}]$$

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+]^4}{3 [\text{Zn}^{++}]^6} = \frac{1}{3 \times 8} = K'_1$$

$$K''_1 = \sqrt{K'_1} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Zn}^{++}]_3}$$

on trouve

$$K''_1 = 10^{-5}$$

d'où

$$K'_1 = 10^{-10}$$

et, par suite

$$K_1 = 4,16 \cdot 10^{-12}$$

Remarque:

Nous admettons que le chlorure de zinc est entièrement dissocié pour des concentrations inférieures à $0,1 \frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$. En effet, d'après les tables de constantes physiques de LENDOLT, on a à 18°

$$\text{Mobilité de } 1/2 \text{ Zn} = 46,7$$

$$\text{Mobilité de l'ion Cl}^- = 45,4$$

$$\text{Conductibilité limite} \dots 92,1$$

La conductibilité équivalente du chlorure de zinc à 18° d'une solution $\frac{1}{10} \text{ Cl}_2 \text{ Zn} \frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$ est égale à 84,8. D'où on déduit le coefficient de dissociation.

$$X = \frac{84,8}{92,1} = 92 \%$$

Nous remarquons d'ailleurs, que l'hydrolyse ne représente généralement, qu'un effet de très faible importance, dans le cas du chlorure de zinc, le % hydrolysé est inférieur à 0,1 %.

Les variations de l'état d'ionisation au cours d'un même phénomène d'hydrolyse ne produisent que des effets négli-

geables, ce qui justifie les hypothèses faites par les auteurs qui ont étudié l'hydrolyse.

CALCUL DU % DE CHLORURE DE ZINC HYDROLYSÉ

Le pourcentage du chlorure hydrolysé est donné par la relation $\frac{100 (H^+)}{(Zn^{++})}$ puisque, selon l'équation de réaction, un ion (H^+) produit par hydrolyse correspond à un ion (Zn^{++}) .

Le tableau suivant où on fait figurer les concentrations des ions (H^+) trouvées et calculées d'après l'équation de réaction admise, ainsi que le % de chlorure de zinc hydrolysé, met en évidence que cette équation de réaction constitue bien une interprétation de l'hydrolyse.

N° du dédou- blement	Concentration en ion gr. Zn^{++} litre	Concentration en ion gr. $(H^+) \times 10^6$ litre trouvée	Concentration en ion gr. $(H^+) \times 10^6$ litre calculée	% hydro- lysé
0	0,0991	100	100	0,1
1	0,04955	35,5	35	0,07
2	0,024775	12,6	12,2	0,05
3	0,123875	4,5	4,3	0,036
3	0,0061937	1,6	1,5	0,025

ETUDE DE L'HYDROLYSE

POUR LES TROIS DERNIERS DEDOUBLEMENTS

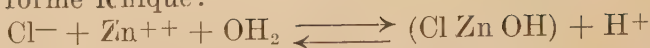
Nous remarquons que pour le cinquième, sixième et le septième dédoublement, on a :

$$\Delta p Zn = \Delta pH = 0,3$$

L'équation de l'hydrolyse doit satisfaire à cette condition, sans apporter de variation du coefficient d'hydrolyse pour le quatrième dédoublement, ce second phénomène d'hydrolyse peut s'interpréter par la formation d'un sel basique monomère non ionisé et libération d'une molécule d'acide chlorhydrique.



ou sous forme ionique :



L'application de la loi d'action de masse à cette réaction donne, en représentant entre crochets les concentrations des ions et corps réagissants.

$$\frac{[\text{Cl Zn (OH)}] [\text{H}^+]}{[\text{Cl}^-] [\text{Zn}^{++}]} = K_2$$

En remarquant que :

$$[\text{Cl Zn (OH)}] = [\text{H}^+]$$

et que :

$$[\text{Cl}^-] = 2 [\text{Zn}^{++}]$$

on a :

$$\frac{[\text{H}^+]^2}{2 [\text{Zn}^{++}]^2} = K_2$$

D'où

$$K_2' = \frac{[\text{Zn}^{++}]}{[\text{H}^+]} = \sqrt{2 K_2}$$

on trouve

$$K_2 = 3,25. 10^{-8}$$

CALCUL DU % DE CHLORURE DE ZINC HYDROLYSÉ

Le pourcentage du chlorure de zinc hydrolysé est égal à $\frac{100 \text{ H}^+}{\text{Zn}^{++}}$ puisque, selon la réaction d'hydrolyse, un ion hydrogène H^+ produit par l'hydrolyse correspond à un ion Zn^{++} .

Le tableau suivant où on fait figurer les concentrations des ions hydrogènes H^+ trouvées et les concentrations des ions H^+ calculées d'après l'équation de réaction admise, ainsi que le % de chlorure de zinc hydrolysé met en évidence que cette équation de réaction constitue bien une interprétation d'hydrolyse.

N° du dédou- blement	Concentration en ion gr. Zn++ litre	Concentration en ion gr. (H+) × 10 ⁶ litre trouvée	Concentration en ion gr. (H+) × 10 ⁶ litre calculée	% hydro- lysé
4	0,0061937	1,6	1,6	0,025
5	0,0030967	0,8	0,8	0,025
6	0,0015484	0,4	0,4	0,025
7	0,0007742	0,25	0,2	0,032

La dilution amène la dépolymérisation du sel basique trimérisé (Cl Zn (OH))₃ invoqué pour interpréter le premier phénomène d'hydrolyse.

Lorsque le pH se rapproche de la valeur du pH de l'eau bidistillée, celle-ci produit un effet tampon et le phénomène d'hydrolyse cesse de se produire régulièrement.

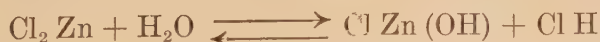
Sur le graphique, nous avons porté en pointillé la courbe représentative du pourcentage de chlorure de zinc hydrolysé en fonction de p Zn. L'échelle des ordonnées correspondant à cette courbe est à droite du graphique.

CONCLUSION

L'hydrolyse du chlorure de zinc pour une concentration comprise entre 0,1 $\frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$ et 0,00620 $\frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$ peut être représentée par l'équation:



Pour une concentration comprise entre 0,00620 $\frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$ et 0,00078 $\frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$ l'hydrolyse peut-être représentée par l'équation:



Dans le premier stade, l'hydrolyse décroît de 0,1 % à 0,025 %; dans le deuxième stade, elle est constante et égale à

0,025 %, sauf pour le dernier dédoublement où par suite de l'effet tampon de l'eau bidistillée, il y a irrégularité pour le pH.

Nous remarquons que l'hydrolyse de chlorure de zinc reste très faible.

CHAPITRE III

Étude de l'hydrolyse du nitrate de zinc

L'hydrolyse du nitrate de zinc a été étudiée par Mlle QUINTIN (12). Cet auteur admet la formation d'un ion complexe, d'après les mesures d'activités des ions nitriques et zinc en solution.

CONTRÔLE DE LA PURETÉ DU NITRATE DE ZINC UTILISÉ

La pureté de nitrate de zinc a été contrôlée par une analyse qualitative. Nous avons dosé le zinc et l'ion nitrique.

1° Dosage du zinc:

Nous avons employé les mêmes méthodes que pour le dosage du zinc dans le chlorure de zinc, on a trouvé:

$$\text{Zn \%} = 27,3$$

2° Dosage de l'ion nitrique:

On dose l'ion nitrique par la méthode de DEVARDA (13). On réduit le nitrate que l'on veut doser en ammoniac, au moyen de l'alliage Devarda, en présence de soude



L'hydroxyde de zinc s'unit à la soude en donnant du zincate de sodium.



On fait arriver l'ammoniac formé dans l'acide sulfurique titré.

On dose l'excès de cet acide, qui n'a pas réagi par la soude titrée. On a trouvé:

$$\text{NO}_3 \% = 48,4$$

3° Dosage de l'eau:

On a trouvé: $\text{H}_2\text{O} \% = 22,3$.

De ces résultats, on déduit que le nitrate de zinc employé renferme 3 molécules d'eau. Cet hydrate qui prend naissance au-dessus, de 35° , a été mis en évidence par l'étude de la solubilité du nitrate de zinc, par MYLIUS et FUNK (14) et ORDWAY (15).

Les % théoriques de zinc et de l'ion nitrique correspondant à l'hydrate $(\text{NO}_3)_2\text{Zn}, 3\text{H}_2\text{O}$ sont:

$$\text{Zn} \% = 26,8; \quad \text{NO}_3 \% = 50,9; \quad \text{H}_2\text{O} \% = 22,3$$

Des résultats de l'analyse, on conclut que le nitrate de zinc utilisé est faiblement basique.

PURIFICATION DU NITRATE DE ZINC

UTILISÉ PAR CRISTALLISATION

Nous préparons une solution concentrée de nitrate de zinc, en dissolvant 50 gr. dans 20 cm^3 d'eau acidulée par 5 % d'acide nitrique. Par abandon dans un dessiccateur, on obtient, au bout de quelques heures, des cristaux, qu'on lave avec un peu d'eau alcoolisée. On les sèche dans un dessiccateur, pendant quelques jours, et on analyse le nitrate de zinc ainsi obtenu.

On a trouvé:

$$\text{Zn} \% = 22,1 \quad \text{NO}_3 \% = 41$$

D'après ces résultats, le nitrate de zinc obtenu par cristallisation correspond à la formule $(\text{NO}_3)_2\text{Zn}, 6\text{H}_2\text{O}$.

En effet, les % de $(\text{NO}_3)_2\text{Zn}, 6\text{H}_2\text{O}$ sont:

$$\text{Zn} \% = 22; \quad \text{NO}_3 \% = 41,7; \quad \text{H}_2\text{O} \% = 36,3$$

Ce nitrate se forme entre -17° et 35° et se présente en prismes quadratiques déliquescents d'après MILLON (16), PIERRE (17) et GRAHAM (18).

HYDROLYSE DU NITRATE DE ZINC

Nous avons utilisé une solution à $0,1 (\text{NO}_3)_2 \text{Zn}, 6\text{H}_2\text{O}$ $\frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$ que nous avons soumise à des dédoublements successifs. Nous avons inscrit dans le tableau ci-dessous, les pH observés, les concentrations en $\frac{\text{ion gr. H}^+}{\text{litre}}$ correspondantes, p Zn, pH, $\Delta \text{p Zn}$, ΔpH et le rapport entre $\frac{(\text{H}_2)}{(\text{H}_1)}$ des concentrations après et avant le dédoublement.

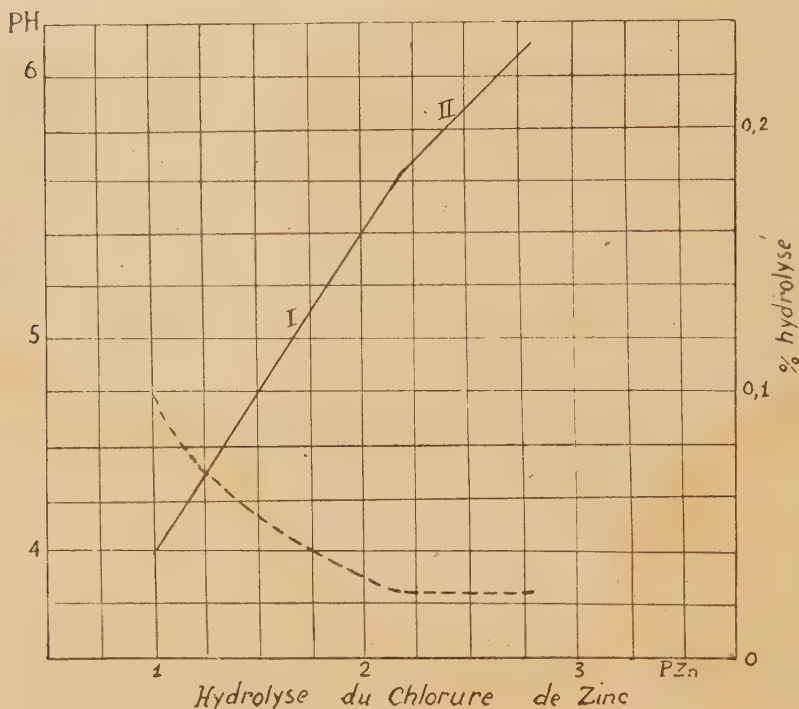
N° du dédou- blement	Concentration en ion gr. Zn++	pZn	ΔpZn	pH	ΔpH	Concentration (H_2+) en ion gr. $\text{H}^+ \times 10^6$	$\frac{(\text{H}_2+)}{(\text{H}_1+)}$
	litre					litre	
0	0,1	1		4		100	
			0,3		0,45		0,35
1	0,05	1,3		4,45		35,5	
			0,3		0,45		0,35
2	0,025	1,6		4,9		12,6	
			0,3		0,45		0,35
3	0,0125	1,9		5,35		4,47	
			0,3		0,45		0,35
4	0,00625	2,2		5,8		1,60	
			0,3		0,3		0,50
5	0,003125	2,5		6,1		0,80	
			0,3		0,3		0,50
6	0,0015625	2,8		6,4		0,40	
			0,3		0,2		0,50
7	0,00078125	3,1		6,6		0,25	

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

Représentons les résultats obtenus par une courbe en portant pZn en abscisse et pH en ordonnée.

La courbe est constituée par deux segments de droite numérotés I et II. Chaque segment correspond à un phénomène

d'hydrolyse particulier; la pente fixant une variation $\Delta p\text{H}$ du pH pour une variation $\Delta p\text{Zn}$ du $p\text{Zn}$ étant différente pour les deux segments de droite.



ETUDE DE L'HYDROLYSE

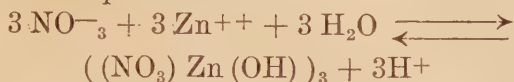
POUR LES QUATRE PREMIERS DÉDOUBLEMENTS

Nous remarquons que pour les quatre premiers dédoublements on a :

$$2 \Delta p\text{H} = 3 \Delta p\text{Zn}$$

$$2 \times 0,45 = 3 \times 0,3 = 0,9$$

L'équation d'hydrolyse doit donc satisfaire à cette condition. L'hydrolyse peut s'interpréter, en invoquant la formation d'un nitrate de zinc basique, non ionisé et trimérisé et la libération d'acide nitrique, selon la réaction



L'application de la loi d'action de masse à cet équilibre, nous permet de déterminer la constante d'équilibre K_1 en représentant entre crochets les concentrations des ions et des corps réagissants.

$$\frac{[((\text{NO}_3) \text{Zn} (\text{OH}))_3] [\text{H}]^3}{[\text{NO}_3^-]^3 [\text{Zn}^{++}]^3} = K_1$$

Mais

$$[\text{NO}_3^-] = 2 [\text{Zn}^{++}]$$

et

$$[((\text{NO}_3) \text{Zn} (\text{OH}))_3] = \frac{1}{3} [\text{H}^+]$$

Par suite, on a :

$$K_1 = \frac{1}{24} \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Zn}^{++}]^6}$$

On trouve $K_1 = 4,16 \times 10^{-12}$

Remarque :

D'après les expériences de GROTRIAN (19) sur la conductivité moléculaire des solutions de nitrate de zinc, on peut admettre que le nitrate de zinc est sensiblement entièrement ionisé, aux grandes dilutions que nous avons réalisées pour nos expériences.

Calcul du % hydrolysé :

Le pourcentage de nitrate de zinc hydrolysé est donné par la relation $\frac{100 \text{ H}^+}{\text{Zn}^{++}}$ puisque, selon l'équation de réaction, un ion hydrogène H^+ produit par l'hydrolyse correspond à un ion zinc Zn^{++} .

Le tableau suivant où on fait figurer les concentrations des ions H^+ trouvées et les concentrations des ions hydrogènes

calculées, d'après l'équation de réaction admise, ainsi que le % de nitrate de zinc hydrolysé, met en évidence que cette équation de réaction constitue bien une interprétation de l'hydrolyse du nitrate de zinc.

N° du dédou- blement	Concentration en ion gr. Zn^{++} litre	Concentration en ion gr. $H^+ \times 10^6$ litre trouvée	Concentration en ion gr. $H^+ \times 10^6$ litre calculée	% hydro- lysé
0	0,1	100	100	0,1
1	0,05	35,5	35	0,07
2	0,025	12,6	12,2	0,05
3	0,0125	4,5	4,3	0,036
4	0,00625	1,6	1,5	0,025

ETUDE DE L'HYDROLYSE

POUR LES TROIS DERNIERS DÉDOUBLEMENTS

Nous remarquons que pour les cinquième, sixième et septième dédoubléments, on a :

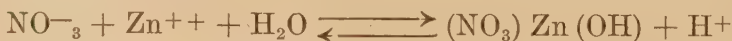
$$\Delta p Zn = \Delta pH = 0,3$$

L'équation d'hydrolyse doit satisfaire à cette condition sans apporter de variation du coefficient d'hydrolysé pour le quatrième dédoublement.

Ce second phénomène d'hydrolyse correspondant aux trois derniers dédoubléments, peut s'interpréter par la formation d'un sel basique monomère, non ionisé :



ou sous forme ionique :



L'application de la loi d'action de masse à cet équilibre permet de calculer la constante K_2 .

$$\frac{[NO_3 Zn (OH)] [H^+]}{[NO_3^-] [Zn^{++}]} = K_2$$

Mais

$$[NO_3 Zn (OH)] = [H^+]$$

et

$$[\text{NO}_3^-] = 2 [\text{Z}^{++}]$$

$$\frac{[\text{H}^+]^2}{2 [\text{Zn}^{++}]^2} = K_2$$

on trouve

$$K_2 = 3,25 \cdot 10^{-8}$$

Calcul du % de nitrate de zinc hydrolysé:

Le pourcentage de nitrate de zinc hydrolysé est égal à $\frac{100 \text{ H}^+}{\text{Zn}^{++}}$ puisque, selon l'équation de réaction, un ion H^+ produit par hydrolyse correspond à un ion zinc.

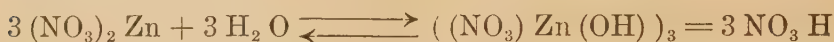
Le tableau suivant où on fait figurer les concentrations des ions H^+ trouvées et les concentrations calculées d'après la réaction admise, ainsi que les pourcents de nitrate de zinc hydrolysé, met en évidence que cette équation de réaction constitue bien une interprétation de l'hydrolyse du nitrate de zinc. -

N° du dédou- biement	Concentration en ion gr. Zn^{++} litre	Concentration en ion gr. $\text{H}^+ \times 10^6$ litre trouvée	Concentration en ion gr. $\text{H}^+ \times 10^6$ litre calculée	% hydro- lysé
4	0,00625	1,60	1,60	0,025
5	0,003125	0,80	0,80	0,025
6	0,0015625	0,40	0,40	0,025
7	0,0007812	0,25	0,20	0,032

Sur le graphique, nous portons en pointillé, la courbe représentative du pourcentage de nitrate de zinc hydrolysé en fonction de $p \text{ Zn}$. L'échelle des ordonnées correspondant à cette courbe est à droite du graphique.

CONCLUSION

L'hydrolyse du nitrate de zinc pour une concentration comprise entre $0,1 \frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$ et $0,00620 \frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$ peut être représentée par l'équation:



Pour une concentration comprise entre $0,00620 \frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$ et $0,00078 \frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$ l'hydrolyse est représentée par l'équation



Cette étude fait ressortir que les hydrolyses du chlorure et du nitrate de zinc se produisent de la même manière, pour les mêmes dilutions, que ces hydrolyses sont faibles et qu'elles décroissent quand la dilution croît.

CHAPITRE IV

Étude de l'hydrolyse du sulfate de zinc

DONNÉES BIBLIOGRAPHIQUES

LONG (20), MOODY (21), DENHAM (22), et COLSON (23), ont remarqué que les solutions de sulfate de zinc sont légèrement hydrolysées et possèdent une réaction acide.

Mlle QUINTIN (12), admet la formation de l'anion complexe $(\text{Zn}(\text{SO}_4)\text{OH}(\text{OH}_2)^-)$, d'après les mesures des activités des ions sulfurique et zinc.

CONTRÔLE DE LA PURETÉ DU SULFATE DE ZINC UTILISÉ

La pureté de sulfate de zinc a été contrôlée par une analyse qualitative et nous avons dosé le zinc et l'ion sulfurique, on a trouvé:

$$\text{Zn } \% = 38,1$$

L'ion sulfurique a été dosé pondéralement à l'état de sulfate de baryum.

On a trouvé:

$$\text{SO}_4 \% = 55,1$$

Les pourcents théoriques calculés pour la formule du sulfate de zinc anhydre sont:

$$\text{Zn } \% = 40,5 \qquad \text{SO}_4 \% = 59,5$$

L'analyse ainsi effectuée fait apparaître que le sulfate de zinc employé est faiblement basique.

PURIFICATION DU SULFATE DE ZINC UTILISÉ

Nous avons préparé une solution concentrée du sulfate de zinc à 100°, en dissolvant 20 gr. dans 40 cm³ d'une solution à 4 % d'acide sulfurique. On laisse refroidir dans un dessiccateur. Les cristaux se forment, on les essore, on les lave avec une solution à 50 % d'alcool et on les fait sécher dans un dessiccateur.

Les courbes potentiométriques des sels de zinc établies par CARRIÈRE, GUITER et PORTAL (1) ne faisant apparaître aucun sel acide, nous sommes sûrs d'obtenir le sel neutre, par cristallisation en milieu légèrement acide.

VÉRIFICATION DE LA PURETÉ DU SULFATE DE ZINC OBTENU

On a trouvé:

$$\text{Zn \%} = 22,5 \quad \text{SO}_4 \% = 33,4$$

Nous en déduisons que le sulfate de zinc cristallisé obtenu est le sulfate à 7 molécules d'eau. D'après RENAUD (24), la cristallisation des solutions de sulfate de zinc fournit toujours un sel hydraté à 7 molécules d'eau à une température inférieure à 30°.

Il se présente en prismes orthorhombiques isomorphes du sulfate de magnésium (MITSCHERLICH, VON HAUER) (25).

Les % théoriques du sulfate de zinc $\text{SO}_4 \text{Zn} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sont:

$$\text{Zn \%} = 22,7 \quad \text{SO}_4 \% = 33,4$$

HYDROLYSE DU SULFATE DE ZINC

Nous avons utilisé une solution à $0,1 \frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$ de $\text{SO}_4 \text{Zn} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ que nous avons soumise à neuf dédoublements successifs, avec de l'eau bidistillée de pH = 6,4.

Pour chaque dédoublement, nous connaissons la concentration en équivalents grammes de zinc $\frac{\text{Zn}^{++}}{2}$ et le pH. A partir

de ces données, nous avons calculé la concentration en ion (H^+) et le pZn , c'est-à-dire le cologarithme de la concentration en équivalents $\frac{(Zn^{++})}{2}$.

Nous calculons en outre ΔpZn et ΔpH qui sont les variations de ces grandeurs d'un dédoublement au suivant. Ce sont les logarithmes respectifs des rapports entre les concentrations successives en équivalents $\frac{Zn^{++}}{2}$ et en ion H^+ .

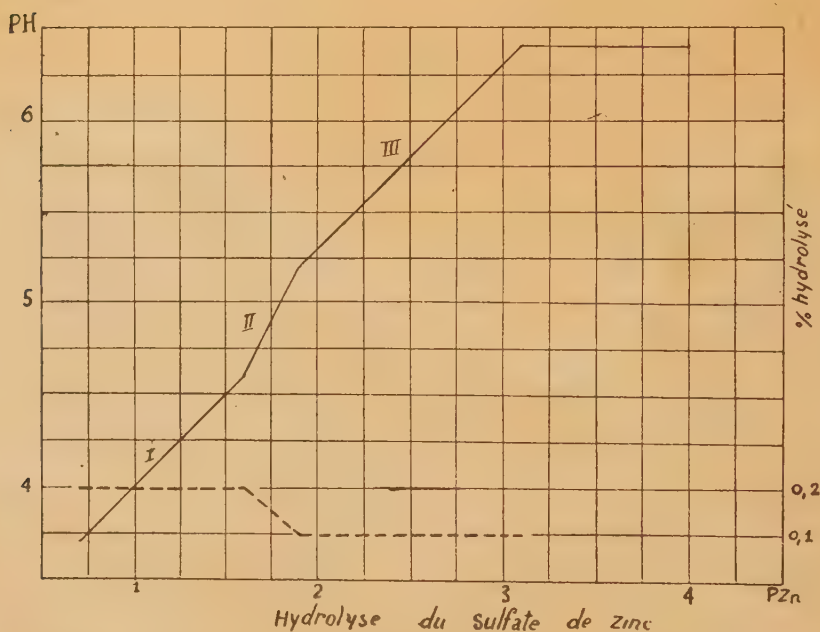
Nous avons inscrit dans le tableau ci-dessous les pH , concentrations en $\frac{\text{ion gr. } H^+}{\text{litre}}$ correspondantes, les rapports des concentrations $\frac{(H^+)}{(H_2^+)}$ avant et après le dédoublement.

N° du dédou- blement	Concentr. en équiv. Zn^{++}	pZn	Zn^{++}	pH	ΔpH	Concentration en	
						ion gr. $H^+ \times 10^6$	(H_1^+)
	2	2	Δp			litre	(H_2^+)
0	0,2	0,7		3,7		200	2
1	0,1	1	0,3	4	0,3	100	2
2	0,05	1,3	0,3	4,3	0,3	50	2
3	0,025	1,6	0,3	4,6	0,3	25	4
5	0,00625	2,2	0,3	5,5	0,3	3,1	2
6	0,003125	2,5	0,3	5,8	0,3	1,6	2
7	0,0015625	2,8	0,3	6,1	0,3	0,8	2
8	0,00078125	3,1	0,3	6,4	0,3	0,4	

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

Comme pour les hydrolyses précédemment étudiées, pour l'interprétation des résultats, nous ferons l'hypothèse qu'il n'y a pas de dissociation électrolytique partielle des produits mis en solution; ces produits sont complètement ionisés où ils ne le sont pas du tout.

Nous traduisons par une courbe les résultats obtenus (courbe en trait plein); nous portons pZn en abscisse et pH en ordonnée.

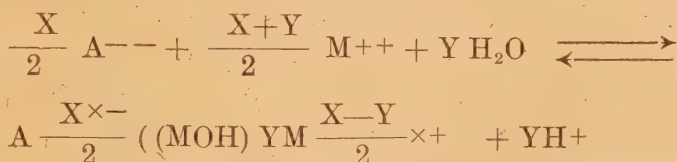


La courbe est constituée par trois segments de droites numérotés I, II, III; le segment III a la même pente que le segment I et correspond donc au même phénomène d'hydrolyse.

ETUDE DE L'HYDROLYSE DES TROIS PREMIERS DÉDOUBLEMENTS

ET DES DÉDOUBLEMENTS DU 4^e AU 8^e

Dans le cas de sulfate de zinc, nous avons affaire à un sel de cation divalent. D'après la théorie de GUITER, l'équation générale de l'hydrolyse est:



avec $x > y$. La formation de sels basiques est envisagée.

Nous remarquons que pour les quatre premiers dédoublements, on a:

$$\Delta pH = \Delta p Zn = 0,3$$

L'équation de l'hydrolyse doit donc satisfaire à cette condition. L'hydrolyse peut s'interpréter, en invoquant la formation d'un sulfate de zinc basique, non ionisé et la libération d'acide sulfurique selon la réaction



ou sous forme ionique



L'application de la loi d'action de masse permet de calculer la constante d'équilibre K

$$\frac{[SO_4 Zn_2 (OH)_2] [H^+]_2}{[SO_4^{--}] [Zn^{++}]^2} = K$$

Mais

$$[SO_4 Zn_2 (OH)_2] = \frac{[H^+]}{2}$$

et

$$[SO_4^{--}] = [Zn^{++}]$$

d'où

$$\frac{[H^+]^3}{2 [Zn^{++}]^3} = K$$

on trouve

$$K = 4.10^{-9}$$

et

$$\frac{[H^+]}{[Zn^{++}]} = \sqrt[3]{2K} = 2 \times 10^{-3}$$

La constante K du 4^e au 8^e dédoublement est

$$K = \frac{10^{-9}}{2} = 0,5 \times 10^{-9}$$

Le pourcent de sulfate de zinc hydrolysé est égal à $\frac{100 \times (H^+)}{(Zn^{++})}$, puisque dans la réaction d'hydrolyse, un ion zinc Zn^{++} correspond à un ion H^+ qui prend naissance par suite d'hydrolyse.

Puisque $pZn = \text{colog } \frac{Zn^{++}}{2}$, le logarithme du pourcentage ionisé sera égal à :

$$2 + pZn + 0,3 - pH$$

Le tableau suivant, où figurent les concentrations des ions H^+ trouvées et les concentrations des ions H^+ calculées d'après la réaction admise, ainsi que les % de sulfate de zinc hydrolysé, met en évidence que cette équation de réaction constitue bien une interprétation de l'hydrolyse.

(Voir tableau page suivante.)

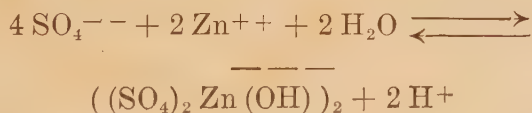
N° du dédou- blement	Equivalents grammes de zinc par litre $\times 10^3$	Concentrat. en ion gr. H+ $\times 10^6$	Concentrat. en ion gr. H+ $\times 10^6$	% hydro- lysé
		litre trouvée	litre calculée	
0	200.000	200	200	0,2
1	100.000	100	100	0,2
2	50.000	50	50	0,2
3	25.000	25	25	0,2
4	12.500	6,2	6,2	0,1
5	6.200	3,1	3,2	0,1
6	3.100	1,6	1,6	0,1
7	1.600	0,8	0,8	0,1
8	800	0,4	0,4	0,1

ETUDE DE L'HYDROLYSE DU 3^e AU 4^e DÉDOUBLEMENT

L'hydrolyse peut s'interpréter par l'équation de réaction suivante :



ou sous forme ionique :



Cette équation de réaction satisfait bien à la condition :

$$\Delta \text{pH} = 2 \Delta \text{pZn}$$

puisque l'on a

$$\Delta \text{pH} = 0,6 \text{ et } \Delta \text{pZn} = 0,3$$

On a été obligé d'invoquer la formation d'un anion complexe, pour expliquer la brusque augmentation du pH au cours du quatrième dédoublement. ΔpH étant grand, il y a beaucoup d'ions H^+ mis en jeu ; pour expliquer leur formation, les charges positives des ions Zn^{++} partiellement transmises à des ions H^+ avec production des sels basiques neutres sont insuffisantes, il faut qu'il se forme encore des anions complexes correspondant à des sels de zinc.

La loi d'action de masse appliquée à cet équilibre permet de calculer la constante de cet équilibre :

$$\frac{[(\text{SO}_4)_2 \text{Zn} (\text{OH})_2] \times [\text{H}^+]^2}{[\text{SO}_4^{--}]^4 [\text{Zn}^{++}]^2} = K$$

mais

$$[(\text{SO}_4)_2 \text{Zn} (\text{OH})_2] = \frac{[\text{H}^+]}{2}$$

et

$$[\text{SO}_4^{--}] = [\text{Zn}^{++}]$$

d'où

$$\frac{[\text{H}^+]^3}{2 [\text{Zn}^{++}]^6} = K$$

on a trouvé

$$K = 2,05 \times 10^{-3}$$

ou

$$\frac{[\text{H}^+]}{[\text{Zn}^{++}]^2} = \sqrt[3]{2K} = 1,6 \cdot 10^{-1}$$

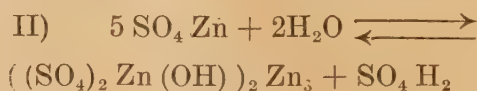
Nous avons déjà calculé le pourcentage de sulfate de zinc hydrolysé, il décroît de 0,2 % à 0,1 % lorsque l'on passe du troisième dédoublement au quatrième.

CONCLUSION

d'hydrolyse du sulfate de zinc pour une concentration comprise entre 0,1 $\frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$ et 0,0125 $\frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$ peut être représentée



Pour une concentration comprise entre 0,0125 et 0,00625 $\frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$ elle est représentée par l'équation :



Et pour une concentration en sulfate de zinc comprise entre $0,00625 \frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$ et $0,00039 \frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$ l'équation d'hydrolyse est représentée par I.

L'hydrolyse du sulfate de zinc s'avère donc très faible. Elle reste constante pour les trois premiers dédoublements, puis du quatrième au huitième dédoublement. Elle subit un recul du troisième au quatrième dédoublement. Ce résultat, un peu surprenant, est cependant en accord avec ceux que nous ont donné les études d'hydrolyse du chlorure et du nitrate de zinc.



DEUXIÈME PARTIE

Contribution à l'étude des vanadates,
des molybdates et tungstates de zinc
en fonction du pH

CHAPITRE PREMIER

Étude des vanadates de zinc

OBJET DE NOS RECHERCHES

Au vanadium pentavalent correspond l'anhydride vanadique V_2O_5 . C'est aussi à ce degré de valence qu'appartiennent les plus nombreux composés du vanadium. Cet anhydride, en solution, est susceptible de donner, par condensation, divers ions complexes signalés par de nombreux auteurs et dont l'existence est liée au pH de la solution, comme l'a prouvé M. GUITER dans sa thèse (26). Nous nous sommes proposé d'apporter une contribution à l'étude des vanadates de zinc.

DONNÉES BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES VANADATES DE ZINC

DITTE (27), a préparé un vanadate de zinc soluble qu'il considèrerait comme un pyrovanadate; RADAU (28), y voit un vanadate acide plus condensé. Il se présente en cristaux oranges et résulte, après reprise par l'eau et évaporation, de la réaction entre l'anhydride vanadique et les bromures de sodium et de zinc fondus.

Le métavanadate de zinc V_2O_5 , ZnO , $2H_2O$ signalé par BERZÉLIUS (29) et DITTE (30) en précipité ou en cristaux jaunâtres, ne serait, selon RADAU (28), qu'un mélange de vanadate acide et de pyrovanadate.

L'hexavanadate tétramétallique $3V_2O_5, 2ZnO, 15H_2O$, a été obtenu par EPHRAIM et BECK (31) en faisant agir un sel de zinc, au bain-marie, sur le vanadate correspondant de baryum.

Le composé $5V_2O_5, 3ZnO, 8H_2O$, est attesté par EPHRAIM et BECK (31).

Enfin, le vanadate basique de zinc $2V_2O_5, 7ZnO$, est obtenu par GUITER (32), par double décomposition à partir de vanadate d'ammonium et d'un sel de zinc.

METHODE DE DOSAGE DU VANADIUM

DOSAGE VOLUMÉTRIQUE (33)

Ce dosage est basé sur la réduction de l'anhydride vanadique en oxyde hypovanadique V_2O_4 et la réoxydation de l'oxyde hypovanadique en anhydride vanadique par le permanganate de potassium.

On réduit une solution vanadique, acidifiée par l'acide sulfureux pendant 5 à 10 minutes. La solution vire au bleu. L'anhydride sulfureux en excès est chassé par ébullition et par un courant d'anhydride carbonique. Le degré de réduction atteint est celui du vanadium hypovanadique V_2O_4 . On dose le vanadium en oxydant l'oxyde hypovanadique V_2O_4 à l'état d'anhydride vanadique V_2O_5 , au moyen de permanganate de potassium. Les deux réactions mises à profit dans ce dosage volumétrique du vanadium sont schématiquement les suivantes :



PURETE DES PRODUITS UTILISES

Le produit que nous avons utilisé est le vanadate de sodium $V_2O_5, Na_2O, 3H_2O$ blanc, très soluble dans l'eau. La pureté de ce vanadate a été contrôlée par l'analyse qualitative et par des dosages de l'anhydride vanadique.

La proportion d'eau qui se trouve dans le produit est déterminée par chauffage : dans une capsule de platine, on pèse

exactement 0 gr. 3008 du produit. Après chauffage à 200° pendant deux heures, la diminution de poids est de 0 gr. 0553.

Le poids de vanadate de sodium anhydre est 0 gr. 2455.

Donc, 0 gr. 0553 eau correspondent à 0 gr. 2455 vanadate de sodium anhydre; à 244 gr. de V_2O_5 , Na_2O anhydre correspondraient:

$$\frac{244 \times 0,0553}{0,2455} = 54 \text{ gr. d'eau}$$

c'est-à-dire trois molécules d'eau.

DOSAGE D'ANHYDRIDE VANADIQUE V_2O_5

Nous avons dissous les 0 gr. 2455 de l'essai précédent dans un peu d'eau distillée et nous avons dosé volumétriquement par la méthode déjà décrite, la quantité d'anhydride vanadique; nous avons trouvé:

$$V_2O_5 = 0 \text{ gr. 1674}$$

soit

$$V_2O_5 \% = \frac{0,1674 \times 100}{0,2455} = 68,2$$

Le pourcentage théorique d'après la formule V_2O_5 , Na_2O est égal à $\frac{182,4 \times 100}{244,4} = 74,58 \%$, 244,4 étant le poids moléculaire de $V_2O_5 Na_2O$.

Le vanadate analysé renferme plus d'oxyde de sodium que le métavanadate $V_2O_5 Na_2O$.

Pour préparer une solution normale contenant $1/2 V_2O_5$ par litre, il faut peser $\frac{244,4 \times 74,58}{2 \times 68,2} = 133 \text{ gr. 6}$ de vanadate de sodium anhydre et $\frac{133,6 \times 0,3008}{0,2455} = 163 \text{ gr. 7}$ de vanadate de sodium hydraté.

A. — ETUDE DE LA CONSTITUTION
DES VANADATES DE ZINC PRECIPITES,
EN FONCTION DU pH
EN MILIEU NEUTRE ET BASIQUE

OBTENTION DE VANADATES DE ZINC
ET ANALYSE DE CES VANADATES

A 10 cm³ de la solution de vanadate de sodium, précédente, nous ajoutons à l'ébullition 25 cm³ d'une solution de chlorure de zinc contenant $\frac{136 \text{ gr.}}{2}$ par litre, c'est-à-dire $1/2 \text{ Cl}_2\text{Zn}$ $\frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$.

On obtient un précipité blanc jaunâtre. Nous filtrons et nous prenons le pH du filtrat.

Nous faisons varier le pH dans les essais suivants en ajoutant successivement 1, 2, 3 cm³, etc... de soude normale à 10 cm³ de vanadate de sodium en présence de 25 cm³ de chlorure de zinc.

On détermine le nombre « p » en supposant que la formule de vanadate de zinc obtenue soit de la forme $\text{V}_2\text{O}_5 \text{ pZnO}$, où

$$p = \frac{\text{poids d'oxyde de zinc} \times \text{poids mol. de l'anhydride vanadique}}{\text{poids d'anhydride vanadique} \times \text{poids mol. de l'oxyde de zinc}}$$

Les poids d'oxyde de zinc et d'anhydride vanadique sont donnés par les dosages successifs de ces deux oxydes dans le précipité obtenu.

Nous dissolvons le précipité de vanadate de zinc dans un peu d'acide chlorhydrique étendu. Dans cette solution neutralisée en présence de méthylorange, nous précipitons le zinc sous forme de carbonate par addition d'une solution de carbonate de sodium à 10 %. Après filtration, lavage et séchage du précipité, nous le calcinons pour le transformer en oxyde de zinc et nous pesons. Ou bien nous dissolvons le précipité de carbonate

de zinc dans un peu d'acide chlorhydrique étendu et nous dosons le zinc volumétriquement par la méthode des deux indicateurs décrite dans le chapitre premier de la première partie.

Dans le filtrat de cette opération, nous dosons l'anhydride vanadique par la méthode volumétrique déjà décrite.

Par exemple, pour une prise d'essai de 0,2015, nous trouvons

$$\text{OZn} = 0,121 \quad \text{V}_2\text{O}_5 = 0,0782$$

d'où, on calcule

$$p = \frac{0,121 \times 182,4}{0,0782 \times 81,4} = 3,5$$

Le vanadate analysé répond à la formule $2 \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 7 \text{ZnO}$. L'exactitude des dosages est contrôlée en comparant la somme des dosages des constituants à la masse totale du composé qui nous a servi pour l'analyse.

Les résultats obtenus figurent dans un tableau où sont inscrits les volumes de soude ajoutés à 10 cm³ de solution $\frac{1}{2} \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ $\frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$, le pH des solutions, les résultats de l'analyse du vanadate précipité et la valeur de p.

(Voir tableau page suivante.)

Volume de soude en cm ³	pH	Masse de OZn	Masse de V ₂ O ₅	V ₂ O ₅ + OZn	Prise d'essai	p
0	4,6	0,1954	0,1207	0,3161	0,3061	3,6
1	4,7	0,1786	0,1103	0,2889	0,2887	3,6
2	4,7	0,12	0,0746	0,1946	0,1950	3,6
3	4,7	0,1201	0,0755	0,1965	0,1959	3,56
4	4,8	0,1213	0,0793	0,2006	0,1989	3,4
5	5,0	0,1230	0,0773	0,2003	0,2005	3,56
6	5,2	0,1162	0,0737	0,1899	0,19	3,5
7	5,3	0,13	0,0782	0,2082	0,201	3,7
8	5,6	0,14	0,0873	0,2273	0,2275	3,6
9	5,8	0,12	0,0773	0,1975	0,201	3,47
10	6,3	0,121	0,0782	0,1992	0,2015	3,46
11	6,7	0,12	0,0773	0,1973	0,2	3,47
12	6,9	0,1251	0,0728	0,1979	0,2	3,8
13	8,6	0,1312	0,0693	0,2005	0,2	4,2
14	8,9	0,1362	0,0627	0,1989	0,2	4,86
16	9,1	0,14	0,0564	0,1964	0,2	5,56
18	9,3	0,1468	0,0527	0,1995	0,2005	6,2
20	9,9	0,148	0,0527	0,2007	0,2017	6,2
22	10,3	0,154	0,0445	0,1985	0,1998	7,7

VANADATES DE ZINC OBTENUS

— Le vanadate basique de zinc de formule $2 V_2O_5, 7 ZnO$ ($p = 3,5$) blanc jaunâtre, précipite dans les limites de pH 4,6 à 6,7 ;

— Le vanadate basique de zinc de formule $V_2O_5, 6 ZnO$ ($P = 6$) blanc gélatineux, précipite dans les limites de pH: 9,1 à 9,9.

Au-delà de pH = 9,9, on n'obtient pas de composés définis.

B. — ETUDE DES VANADATES DE ZINC PRECIPITES EN FONCTION DU pH, EN MILIEU ACIDE

On emploie comme acide, l'acide chlorhydrique normal. On opère de la même façon que dans le cas de la précipitation des vanadates de zinc en milieu basique. Mais au lieu de soude normale, on ajoute de l'acide chlorhydrique normal pour abaisser le pH. On obtient les résultats suivants :

Volume de ClH en cm ³	pH	Masse de OZn	Masse de V ₂ O ₅	V ₂ O ₅ +OZn	Prise d'essai	p
1	4,4	0,0800	0,0527	0,1327	0,1317	3,4
2	4,4	0,0890	0,0518	0,1408	0,1390	3,7
3	4,4	0,0727	0,0464	0,1191	0,1192	3,5
4	4,3	0,0592	0,2423	0,3015	0,3016	0,54
5	4,3	0,0418	0,1696	0,2114	0,2115	0,55
6	3,5	0,0364	0,1619	0,1983	0,1985	0,5
7	3,3	0,01	0,0491	0,0591	0,0595	0,45
8	3,3	0,0135	0,0737	0,0872	0,86	0,4
9	1,7	0,0175	0,182	0,1995	0,2	0,21
10	1,7	0,0178	0,182	0,1998	0,2	0,21
11	1,3	0,016	0,1956	0,2116	0,2118	0,18
12	1,3	0,0187	0,1765	0,1952	0,1946	0,23
13	0,9	0,0237	0,2265	0,2502	0,2451	0,23
14	0,9	0,0266	0,2784	0,3050	0,31	0,21
15	0,7	0,0147	0,1547	0,1694	0,1694	0,21
16	0,7	0,0444	0,617	0,6614	0,661	0,03

VANADATES DE ZINC OBTENUS

— Le vanadate acide de zinc, de formule $5 V_2O_5 ZnO$ ($p=0,2$), marron rougeâtre, précipite dans les limites de $pH=0,7$ à $1,7$;

— Le vanadate acide de zinc, de formule $5 V_2O_5, 2 ZnO$ ($p=0,4$), brun, paraît précipiter aux environs de $pH=3,3$;

— Le vanadate acide de zinc, de formule $2 V_2O_5, ZnO$ ($p=0,5$), brun rougeâtre, précipite dans les limites de $pH=3,5$ à $4,3$;

— Le vanadate basique de zinc $2 V_2O_5, 7 ZnO$ ($p=3,5$), précipite aux environs de $pH=4,4$.

ETUDE DE LA COURBE POTENTIOMETRIQUE ET CELLE DE LA COURBE $P=f(pH)$

A partir de données des tableaux précédents, nous notons sur de nouveaux tableaux:

1° Le nombre d'équivalent d'acide ou d'alcali ajouté rapporté au vanadate alcalin;

2° Le pH du filtrat, dans lequel a pris naissance le vanadate de zinc;

3° La valeur du nombre « p » correspondant au vanadate de zinc précipité V_2O_5 p ZnO .

2 Cl H			2 Na OH		
V_2O_5	Na_2O	pH	V_2O_5	Na_2O	pH
1,6	0,7	0,03	0	4,6	3,6
1,5	0,7	0,21	0,1	4,7	3,6
1,4	0,9	0,21	0,2	4,7	3,6
1,3	0,9	0,23	0,3	4,7	3,56
1,2	1,3	0,23	0,4	4,8	3,4
1,1	1,3	0,18	0,5	5	3,56
1	1,7	0,21	0,6	5,2	3,5
0,9	1,7	0,21	0,7	5,3	3,7
0,8	3,3	0,4	0,8	5,6	3,6
0,7	3,3	0,45	0,9	5,8	3,47
0,6	3,5	0,5	1	6,3	3,46
0,5	4,3	0,55	1,1	6,7	3,47
0,4	4,3	0,54	1,2	6,9	3,8
0,3	4,4	3,5	1,3	8,6	4,2
0,2	4,4	3,7	1,4	8,9	4,86
0,1	4,4	3,4	1,6	9,1	5,56
			1,8	9,3	6,2
			2	9,9	6,2
			2,2	10,2	7,7

A partir de ces données, il nous est possible de tracer les deux courbes suivantes :

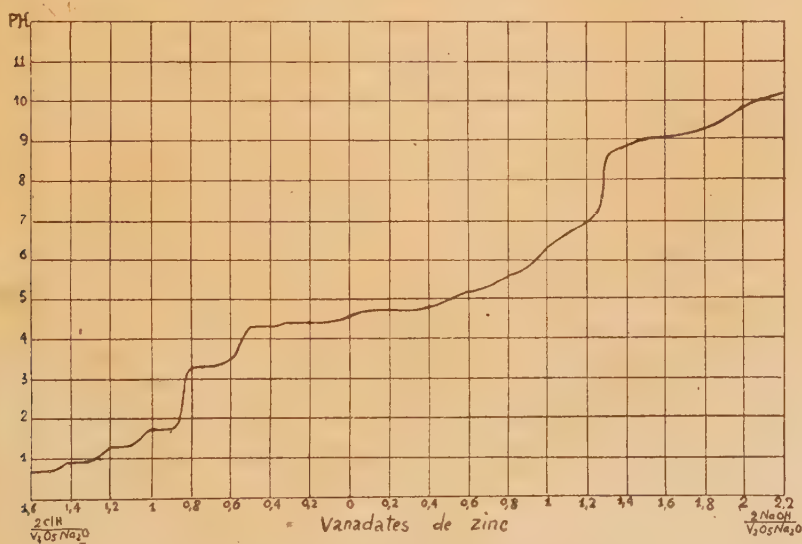
1° La courbe représentative du pH, du milieu liquide, dans lequel le précipité a pris naissance, en fonction des équivalents d'acide ou de base ajoutés au vanadate soluble.

Cette courbe constitue la *courbe potentiométrique*;

2° La courbe représentative de « p » en fonction du pH du milieu, dans lequel le précipité a pris naissance.

INTERPRÉTATION DE LA COURBE POTENTIOMÉTRIQUE

Le passage d'un composé défini correspond à un point d'inflexion, à tangente sinon verticale, du moins de pente maxima sur la courbe représentative du pH en fonction des équivalents d'acide ou de base ajoutés au vanadate soluble.



Cette courbe présente des variations assez brusques de pH impliquant le passage par les sels définis correspondants :

— La variation rapide de pH de 1,7 à 3,3 indique le passage par le sel acide $5 V_2O_5, ZnO$;

— La variation de pH de 3,3 à 4,3 indique le passage par le sel acide $2 V_2O_5, ZnO$;

— La variation de pH de 4,4 à 4,7 indique le passage par le métavanadate de zinc V_2O_5, ZnO ;

— La variation de pH de 4,7 à 5,2 indique le passage par le sel basique $2 V_2O_5, 3 ZnO$;

— La variation de pH de 5,2 à 6,7 indique le passage par le sel basique $V_2O_5, 2 ZnO$;

— La variation de pH de 7 à 8,5 indique le passage par le sel basique $4 V_2O_5, 9 ZnO$;

— La variation de pH de 9,3 à 9,9 indique le passage par le sel basique $V_2O_5, 3 ZnO$.

D'où le tableau suivant:

p	pH en solution	pH par précipitation
6		9,1 à 9,9
3,5		4,4 à 6,7
3	9,3 à 9,9	
2,25	7,0 à 8,5	
2	5,2 à 6,7	
1,5	4,7 à 5,2	
1	4,4 à 4,7	
0,5	3,3 à 4,3	3,5 à 4,3
0,4		3,3
0,2	1,7 à 3,3	0,7 à 1,7

Nous constatons que l'étude du précipité fait apparaître des vanadates complexes de zinc que l'on retrouve en solution comme $5 V_2O_5, ZnO$ et $2 V_2O_5, ZnO$; mais on observe toutefois des différences importantes dans les intervalles de pH, ainsi que dans les sels complexes mis en évidence.

Etude de la courbe $p=f(pH)$

Dans le cas de la courbe représentative du « p » en fonction du « pH » du filtrat, dans lequel le précipité a pris naissance, la précipitation d'un composé défini correspond à un palier, ou à un point anguleux.

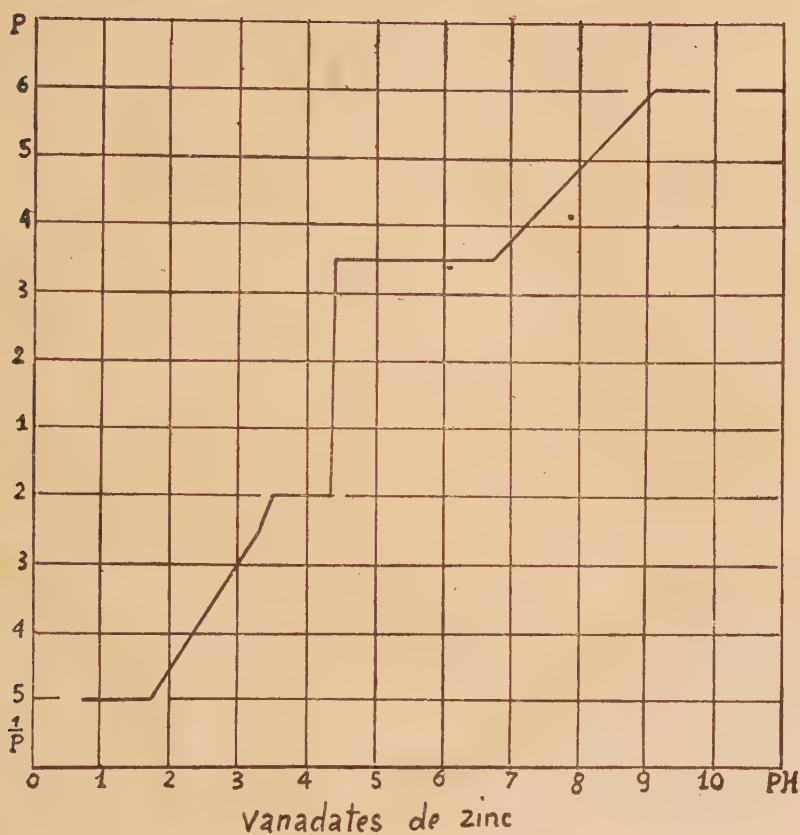
— La variation de pH de 0,7 à 1,7 est relative au vanadate $5 V_2O_5, ZnO$;

— Le pH 3,3 est relatif au vanadate $5 V_2O_5, 2 ZnO$;

— La variation de pH de 3,5 à 4,3, est relative au vanadate de zinc $2 V_2O_5, ZnO$;

— La variation de pH de 4,6 à 6,9 est relative au vanadate $2 V_2O_5, 7 ZnO$;

— La variation de pH de 9,1 à 9,9 est relative au vanadate $V_2O_5, 6 ZnO$.



CONCLUSION

Dans cette étude des vanadates de zinc en fonction du pH, nous avons mis en évidence les vanadates suivants :

1° *Vanadates basiques* : V_2O_5 , 6 ZnO et 2 V_2O_5 , 7 ZnO. Ce dernier a été déjà obtenu par M. GUITER (32) ;

2° *Vanadates acides* : 2 V_2O_5 , ZnO — 5 V_2O_5 , 2 ZnO, 5 V_2O_5 , ZnO, non signalés.



CHAPITRE II

Étude des molybdates de zinc

OBJET DE NOS RECHERCHES

Au molybdène hexavalent correspond l'anhydride molybdique MoO_3 . Cet anhydride en solution, est susceptible de donner, par condensation, divers ions complexes signalés par de nombreux auteurs et dont l'existence est fonction du pH de la solution.

Les molybdates complexes dérivant de ces ions, peuvent être obtenus, soit par cristallisation, soit par double décomposition.

Les travaux sur les molybdates de zinc ne sont pas nombreux. Un seul molybdate de zinc MoO_4Zn , H_2O a été signalé par MANASSEWISCH (34). Nous nous sommes proposés d'apporter une contribution sur ce sujet.

Nous exposons tout d'abord, les méthodes que nous avons utilisées pour le dosage du molybdène.

METHODES DE DOSAGE DU MOLYBDENE

A. — MÉTHODES GRAVIMÉTRIQUES

1° *Dosage sous forme de molybdate de benzidine*

Cette méthode a été mise au point par M. CARRIÈRE et Mlle LASRI (35). Les molybdates, en solution faiblement acide,

sont précipités par le chlorhydrate de benzidine, à l'état de molybdate de benzidine. Le précipité est ensuite calciné à l'air; le molybdate de benzidine est ainsi transformé en anhydride molybdique qu'on pèse.

Le pH du filtrat, après séparation du molybdate de benzidine doit être compris entre 6 et 3,5.

2° Dosage sous forme de molybdate normal de baryum

D'après M. CARRIÈRE et Mlle LASRI (36), l'acide molybdique en solution, est précipité par les sels de baryum à l'état de molybdates de baryum. La composition de ces molybdates est fonction du pH. Pour que le molybdate normal de baryum, précipite, il faut que le pH soit compris entre 9,4 et 6,2. On amène préalablement le pH de la solution dans la zone de virage de la phénolphthaléine.

Nous avons utilisé cette méthode de dosage, pour le dosage d'anhydride molybdique dans 5 cm³ d'une solution de molybdate d'ammonium 7 M₀O₃, 3 (NH₄)₂O, 4 H₂O à 1/2 M₀O₃ molgr. par litre.

On a trouvé M₀O₃ = 0 gr. 3651.

$$\text{Calculé} = \frac{5 \times 144}{1.000 \times 2} = 0,36$$

B. — MÉTHODE VOLUMÉTRIQUE

Méthode des deux indicateurs

Cette méthode a été mise au point par M. CARRIÈRE et GUITER (37). La solution contenant l'anhydride molybdique est traitée par l'acide chlorhydrique qui déplace l'acide molybdique. On y verse de la soude titrée en présence du méthylorange jusqu'au virage, on neutralise ainsi l'excès de l'acide chlorhydrique ajouté et un quart de l'acide molybdique.

On continue ensuite la neutralisation en présence de phénolphthaléine; on réalise ainsi la neutralisation de la totalité d'acide molybdique. Le volume de soude ajouté après le virage du méthylorange, correspond à la neutralisation des trois quarts de l'acide molybdique.

Nous avons appliqué cette méthode au dosage de l'anhydride molybdique dans les molybdates de zinc précipités, après avoir séparé le zinc, sous forme de carbonate.

PURETÉ DU MOLYBDATE D'AMMONIUM UTILISÉ

Nous avons pesé une certaine quantité: 0 gr. 4635 du molybdate d'ammonium dans une capsule de platine et nous avons porté progressivement la température jusqu'à 400°. L'ammoniac s'élimine à cette température. Au bout de 2 heures de chauffage, le poids est de 0,3772.

D'où

$$M_0O_3 \% = \frac{0,3772 \times 100}{0,4635} = 81,3$$

D'après la formule $7 M_0O_3 \cdot 3 (NH_4)_2 O, 4 H_2O$, on a :

$$M_0O_3 \% = \frac{1008 \times 100}{1236} = 81,5$$

1008 et 1236 sont les poids moléculaires de M_0O_3 et de $7 M_0O_3 (NH_4)_2 O, 4 H_2O$.

On peut donc considérer le molybdate d'ammonium comme un produit pur.

Préparation d'une solution de molybdate de sodium

$$\text{à } \frac{M_0O_3 \text{ molgr.}}{2 \text{ litre}}$$

Nous préparons cette solution à partir du molybdate d'ammonium. Pour cela, nous pesons $\frac{1236}{14} = 88$ gr. 285 de $7 M_0O_3, 3 (NH_4)_2 O, 4 H_2O$, que nous dissolvons dans 1 litre de soude normale. On chauffe plusieurs heures pour chasser l'ammoniac, puis on complète à 1.000 cm³.

A. — ETUDE DE LA CONSTITUTION
DES MOLYBDATES DE ZINC
PRECIPITES EN FONCTION DU pH,
EN MILIEU NEUTRE ET BASIQUE

Nous prélevons 10 cm³ de la solution de molybdate de sodium, ainsi préparée que nous portons à l'ébullition. Puis nous y ajoutons 25 cm³ d'une solution normale de chlorure de zinc. On obtient un précipité blanc.

Nous filtrons et nous prenons le pH du filtrat. Nous faisons varier le pH dans les essais suivants, en ajoutant successivement 1, 2, 3 cm³, etc... de soude normale, à 10 cm³ de la solution du molybdate de sodium, en présence de 25 cm³ de chlorure de zinc.

Nous lavons soigneusement le précipité, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent plus de coloration avec le chlorure stanneux acidulé, nous le séparons et nous le faisons sécher.

COMPOSITION DES MOLYBDATES DE ZINC OBTENU

Soit p , le nombre de molécules d'oxyde de zinc qui s'unissent à une molécule d'anhydride molybdique. La formule générale de ces molybdates sera de la forme $M_0O_3 p ZnO$ ou « p » est donné par

$$p = \frac{\text{masse d'oxyde de zinc} \times \text{poids mol. de l'anhydride molybdique}}{\text{masse d'anhydride molybdique} \times \text{poids mol. de l'oxyde de zinc}}$$

Les poids d'oxyde de zinc et d'anhydride molybdique sont déterminés par les dosages successifs de ces deux oxydes dans un même échantillon du molybdate de zinc obtenu.

Nous dissolvons une quantité déterminée du précipité de molybdate de zinc sec, dans un peu d'acide chlorhydrique étendu. Dans cette solution, neutralisée en présence de méthylorange, nous précipitons le zinc à l'ébullition, sous forme de carbonate de zinc par une solution de carbonate de sodium à

10 %. Après filtration, lavage et séchage, nous dosons le zinc, soit volumétriquement, par la méthode des deux indicateurs, soit pondéralement à l'état d'oxyde de zinc, en calcinant le carbonate de zinc.

Dans le filtrat et les eaux de lavage, nous dosons l'anhydride molybdique, après avoir chassé l'anhydride carbonique par acidification chlorhydrique, par une des méthodes que nous avons déjà décrites.

Par exemple, pour une prise d'essai de 0 gr. 3688 du molybdate de zinc, nous avons trouvé :

$$\text{O Zn} = 0 \text{ gr. } 1344 \quad \text{M}_0\text{O}_3 = 0 \text{ gr. } 2342$$

D'où :

$$p = \frac{0,1344 \times 144}{0,2342 \times 81,4} = 0,99 = 1$$

Le molybdate analysé répond à la formule $\text{M}_0\text{O}_3 \text{ ZnO}$. L'exactitude de nos dosages est contrôlée, en comparant la somme des masses des constituants trouvée, à la masse totale du composé qui nous a servi pour l'analyse. Ainsi, dans l'exemple précédent, la somme des masses des deux oxydes

$$\text{O Zn} + \text{M}_0\text{O}_3 = 0,1344 + 0,2342 = 0,3686$$

concorde bien avec la prise d'essai : 0 gr. 3688.

Les résultats obtenus figurent dans un tableau où sont inscrits les volumes de soude normale ajoutés à 10 cm³ de la solution 1/2 $\text{M}_0\text{O}_4\text{Na}_2$ molgr. par litre, le pH des solutions, les résultats d'analyses et la valeur de « p ».

(Voir tableau page suivante.)

Volume de soude N en cm ³	pH	Masse de O Zn	Masse de M ₀ O ₃	MoO ₃ +OZn	Prise d'essai	p
0	5,4	0,1344	0,2342	0,3686	0,3688	1
0,5	5,4	0,1329	0,2342	0,3671	0,3676	1
1	5,4	0,1367	0,2304	0,3671	0,3675	1,05
1,5	5,4	0,1342	0,2208	0,355	0,3562	1,07
2	5,4	0,124	0,186	0,31	0,308	1,17
3	5,4	0,1395	0,2112	0,3507	0,3502	1,16
3,5	5,6	0,1618	0,2064	0,3682	0,3715	1,38
4,5	6,5	0,1193	0,1502	0,2701	0,2704	1,4
5,5	6,5	0,129	0,1593	0,2883	0,2901	1,43
6,5	6,5	0,106	0,1304	0,2365	0,2332	1,44
7,5	6,5	0,1076	0,12	0,2276	0,2286	1,58
8	6,5					1,7
8,5	6,5	0,1462	0,145	0,2912	0,2917	1,78
9,5	6,8	0,1338	0,12	0,2538	0,2543	1,98
10,5	7	0,1484	0,1568	0,3054	0,32	2
11,5	7	0,1857	0,1584	0,3441	0,3456	2,07
12,5	7	0,1108	0,0864	0,1972	0,196	2,2
13,5	7	0,2561	0,192	0,4481	0,448	2,32
14,5	7,2	0,131	0,0975	0,2285	0,2309	2,38
16,5	7,3	0,1423	0,085	0,2273	0,233	2,96
19,5	7,4	0,2172	0,12	0,3372	0,3377	3
20,5	7,9	0,2517	0,048	0,2997	0,298	9
21,5	10,1	0,1895	0,015	0,2045	0,205	22
22,5	11,2					

MOLYBDATES DE ZINC OBTENUS

— Le *sel normal*, M₀O₄ Zn (p=1), blanc, précipite aux environs de pH=5,4;

— Le *sel basique*, 5 M₀O₃, 7 ZnO (p=1,4) blanc, précipite dans les limites de pH : 5,6 à 6,5;

— Le *molybdate basique de zinc*, M₀O₃, 2 ZnO (p=2) blanc, précipite dans les limites de pH=6,8 à 7;

— Le *molybdate basique de zinc*, (p=2,3), 3 M₀O₃, 7ZnO, blanc, précipite dans les limites de pH: 7 à 7,2;

—Le *molybdate basique de zinc*, ($p=3$), M_0O_3 , $3 ZnO$, blanc, précipite dans les limites de $pH=7,3$ à $7,4$;

—Pour des pH supérieurs, il se précipite des produits mal définis.

B. — ETUDE DE LA CONSTITUTION
DES MOLYBDATES DE ZINC
PRECIPITES EN FONCTION DU pH ,
EN MILIEU ACIDE FORT

On fait varier le pH , par addition d'acide chlorhydrique normal. On a obtenu les résultats suivants:

Volume de ClH , N en cm^3	pH	Masse de $O Zn$	Masse de $M_0 O_3$	$OZn + M_0O_3$	Prise d'essai	p
0,5	5,4	0,0574	0,1027	0,1601	0,1597	0,99
0,15	5,4	0,0409	0,0748	0,1157	0,116	0,96
0,25	5,4	0,0539	0,0958	0,1497	0,1495	0,99
0,35	5,1	0,0212	0,0432	0,0644	0,0645	0,86
0,45	4,9	0,0293	0,0633	0,0926	0,0922	0,82
0,55	3,9	0,0206	0,094	0,1146	0,115	0,39
0,6	3,6					
6,5	3,2	0,0154	0,0824	0,0978	0,0979	0,3
7	2,9					
7,5	2,4	0,0057	0,0395	0,045	0,0453	0,25
8	1,9					
8,5	1,9					
9,5	1,5					
10,5	1,1					
11,5	0,9	0	0,1344	0,1344	0,1366	
12,5	0,9					
13,5	0,8					
14,5	0,7					

A partir de $pH = 4,9$, il n'y a pas de précipitation; aussi nous avons dû employer de l'alcool à 95° .

Mais à partir de $pH = 2,4$, il n'y a pas de précipitation, même en présence d'une grande quantité d'alcool.

A partir de $\text{pH} = 1,1$, il y a de nouveau apparition d'un léger précipité jaune, même sans addition d'alcool; cela est dû à ce que, en milieu très acide, l'acide molybdique, lui-même, précipite.

MOLYBDATES DE ZINC OBTENUS

— Le *sel acide* $4 \text{M}_0\text{O}_3, \text{ZnO}$, blanc ($p = 0,25$), précipite aux environs de $\text{pH} = 2,4$;

— Le *sel acide* $3 \text{M}_0\text{O}_3, \text{ZnO}$ ($p = 0,33$), blanc, précipite aux environs de $\text{pH} = 3,2$;

— Le *sel acide* $7 \text{M}_0\text{O}_3, 6 \text{ZnO}$ ($p = 0,86$) blanc, précipite aux environs de $\text{pH} = 5,1$;

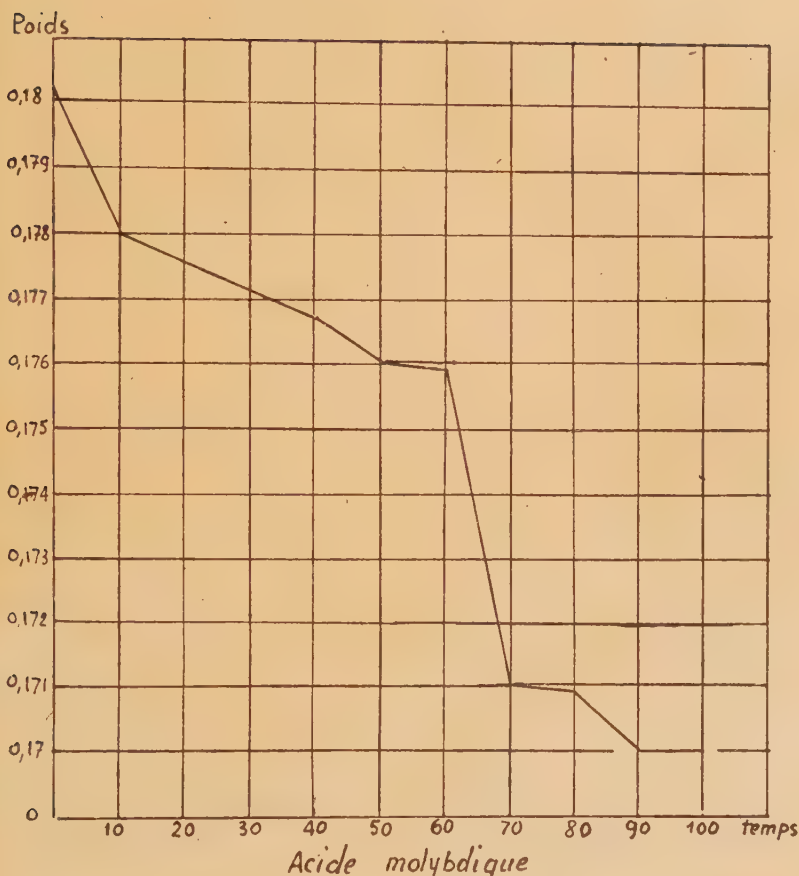
— Le *sel normal* $\text{M}_0\text{O}_3, \text{ZnO}$ ($p = 1$), blanc, précipite aux environs de $\text{pH} = 5,4$;

— A partir de $\text{pH} = 1,1$, il y a formation d'un acide molybdique.

Etude de l'acide molybdique obtenu

La constitution de l'acide molybdique est recherchée en chauffant progressivement de 120 à 300° , $0 \text{ gr. } 1828$ du précipité dans une capsule de platine et en le pesant à intervalles réguliers. Nous avons construit la courbe, en portant en abscisse, la variation du poids du précipité et en ordonnée le temps. On a les résultats suivants :

	1 ^{er}	2 ^e	4 ^e	5 ^e	6 ^e
Temps	10 minutes	10 minutes	10 minutes	10 minutes	10 minutes
Poids	0,178	0,1775	0,1767	0,176	0,1759
	7 ^e	8 ^e	9 ^e	10 ^e	
Temps	10 minutes	10 minutes	10 minutes	10 minutes	
Poids	0,171	0,1709	0,17	0,17	



La quantité d'eau de constitution est de

$$0,176 - 0,17 = 0 \text{ gr. } 006$$

0,006 d'eau correspondent à 0 gr. 17 de MoO_3 ;

x gr. d'eau correspondent à 144 gr. de MoO_3 ;

d'où

$$x = \frac{144 \times 0,006}{0,17} = 5 \text{ gr.}$$

5 gr. d'eau correspondent à une molécule d'anhydride molybdique MoO_3 ; soit une molécule d'eau pour quatre molécules d'anhydride molybdique; d'où la formule $4 \text{ MoO}_3, \text{H}_2\text{O}$.

C'est l'acide tétramolybdique, dont l'existence est confirmée par la courbe de neutralisation déterminée par A. TRAVERS et MALAPRADE (38), pour des solutions du dihydrate jaune $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

C. — ETUDE DES MOLYBDATES DE ZINC
PRECIPITES EN MILIEU ACIDE FAIBLE
(ACIDE ACETIQUE)

On a trouvé les résultats suivants :

Volume d'acide acétique N en cm^3	pH	Masse de O Zn	Masse de MoO_3	OZn + MoO_3	Prise d'essai	p
2	5,4	0,0598	0,1104	0,1702	0,175	0,96
4	5,2	0,0615	0,1056	0,1671	0,1702	1,03
7	4,7	0,0645	0,12	0,1845	0,1836	0,95
10	3,9	0,0273	0,0547	0,0820	0,0819	0,88
15	3,7					

Volume d'acide acétique pur en cm^3	pH
1	3,5
10	2,7

MOLYBDATES DE ZINC OBTENU

— Le *sel normal* MoO_3 , ZnO ($p = 1$), blanc, précipite dans les limites de pH 5,4 à 4,7 ;

— Le *sel acide* 7 MoO_3 , 6 ZnO , précipite au voisinage de $\text{pH} = 3,9$.

Pour des pH inférieurs à 3,7, dans le cas d'addition d'acide acétique normal et à 3,5 dans le cas d'addition d'acide acétique pur, il n'y a pas de précipitation, même en présence d'une grande quantité d'alcool.

D'autre part, l'acide acétique, étant un acide faible, ne parvient pas à libérer l'acide tétra-molybdique que nous avons obtenu avec l'acide chlorhydrique.

ETUDE DE LA COURBE POTENTIOMETRIQUE ET CELLE DE LA COURBE $p = f(\text{pH})$

A partir des données des tableaux précédents, nous dressons deux nouveaux tableaux en notant :

1° Le nombre d'équivalents d'acide ou de base ajouté rapporté au molybdate alcalin;

2° Le pH du filtrat, dans lequel a pris naissance le molybdate de zinc;

3° La valeur du nombre « p » correspondant au molybdate de zinc précipité, $\text{MoO}_3 \text{ p ZnO}$.

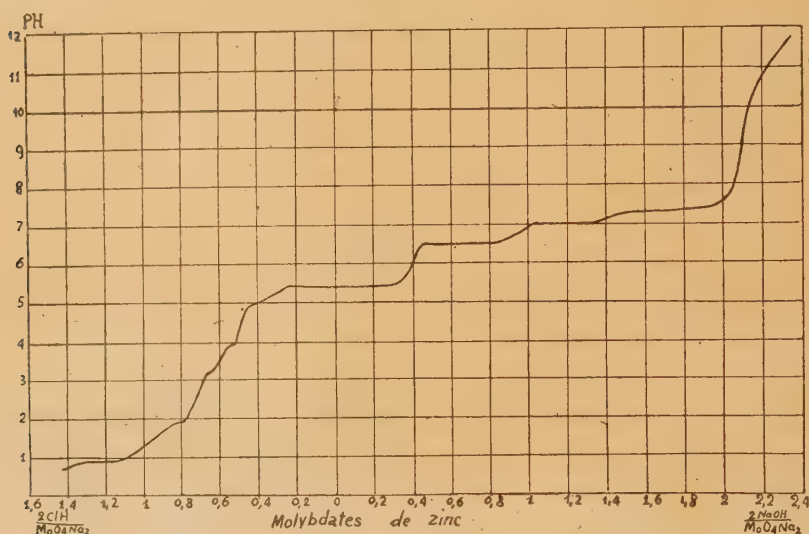
2 Cl H			2 Na O H		
MoO_4Na_2	pH	p	MoO_4Na_2	pH	p
1,45	0,7		0	5,4	1
1,35	0,8		0,05	5,4	1
1,25	0,9		0,1	5,4	1,05
1,15	0,9		0,15	5,4	1,07
1,05	1,1		0,2	5,4	1,17
0,95	1,5		0,3	5,4	1,16
0,85	1,9		0,35	5,6	1,38
0,8	1,9		0,45	6,5	1,4
0,75	2,4	0,25	0,55	6,5	1,43
0,7	2,9		0,65	6,5	1,44
0,65	3,2	0,33	0,75	6,5	1,58
0,6	3,2	0,33	0,8	6,5	1,7
0,55	3,9	0,39	0,85	6,5	1,78
0,45	4,9	0,82	0,95	6,8	1,98
0,35	5,1	0,86	1,05	7	2
0,25	5,4	0,99	1,15	7	2,07
0,15	5,4	0,96	1,25	7	2,2
0,05	5,4	0,99	1,35	7	2,32
			1,45	7,2	2,38
			1,65	7,3	2,96
			1,95	7,4	3
			2,05	7,9	9
			2,15	10,1	22
			2,25	11,2	

A partir de ces données, il nous est possible de tracer deux courbes :

1° La courbe représentative du pH, du milieu liquide dans lequel le précipité a pris naissance, en fonction des équi-

valents d'acide ou de base ajoutés au molybdate soluble. Cette courbe constitue la *courbe potentiométrique*;

2° La courbe représentative de « p » en fonction du pH du milieu, dans lequel a pris naissance le molybdate de zinc.



INTERPRÉTATION DE LA COURBE POTENTIOMÉTRIQUE

Le passage d'un composé défini, correspond à un point d'inflexion à tangente sinon verticale, du moins de pente maxima sur la courbe représentative du pH en fonction des équivalents d'acide ou de base ajoutés au molybdate soluble.

Cette courbe présente des variations assez brusques de pH, par addition de soude ou d'acide, impliquant le passage par les sels définis :

— La variation rapide de pH de 1,9 à 2,9, indique le passage par le sel acide $4 \text{ MoO}_3, \text{ ZnO}$ (tétramolybdate de zinc) ;

— La variation de pH de 3,2 à 3,6 indique le passage par le sel acide $3 \text{ MoO}_3, \text{ ZnO}$ (trimolybdate de zinc) ;

— La variation de pH de 4 à 4,9, indique le passage par le sel acide $2 \text{ MoO}_3, \text{ ZnO}$ (bimolybdate de zinc) ;

— La variation de pH de 5,1 à 5,4, indique le passage par le sel acide $3 \text{ MoO}_3, 2 \text{ ZnO}$;

— La variation de pH de 5,4 à 6,4, indique le passage par le sel basique $5 \text{ MoO}_3, 7 \text{ ZnO}$;

— La variation de pH de 6,7 à 7, indique le passage par le sel basique $\text{MoO}_3, 2 \text{ ZnO}$;

— La variation de pH de 7,0 à 7,2, indique le passage par le sel basique $\text{MoO}_3, 2,4 \text{ ZnO}$ ou $12 \text{ MoO}_3, 5 \text{ ZnO}$;

— La variation de pH de 7,4 à 7,9 indique le passage par le sel basique $\text{MoO}_3, 3 \text{ ZnO}$.

Sur cette courbe, nous remarquons l'absence de variation rapide pour le sel normal MoO_3, ZnO .

Rassemblons dans le tableau ci-dessous les résultats concernant les valeurs de « p » en fonction de pH, pour les solutions d'une part et pour les précipités d'autre part.

p	pH en solution	pH en précipitation
3	7,4 à 7,9	7,3 à 7,4
2,4	7 à 7,2	
2,3		7 à 7,2
2	6,7 à 7	6,8 à 7
1,4	5,4 à 6,4	5,6 à 6,5
1		5,4
0,86		4,9 à 5,1
0,65	5,1 à 5,4	
0,5	4 à 4,9	
0,33	3,2 à 3,6	3,2
0,25	1,9 à 2,9	2,4

Nous constatons que la constitution des sels précipités correspond, en général, à la composition de ions présents en solution.

INTERPRÉTATION DE LA COURBE $p = f(\text{pH})$

Dans le cas de la courbe représentative de « p », en fonction de pH du filtrat dans lequel le précipité a pris naissance, la précipitation d'un composé défini correspond à un palier ou à un point anguleux.

— Le pH de 2,4 est relatif à la précipitation du tétramolybdate $4 \text{ MoO}_3, \text{ZnO}$;

— Le point anguleux correspondant au pH 3,2 est relatif au molybdate de zinc $3 \text{ MoO}_3, \text{ZnO}$;

— Le palier correspondant à la variation de pH de 4,9 à 5,1, est relatif au molybdate de zinc $7 \text{ MoO}_3, 6 \text{ ZnO}$;

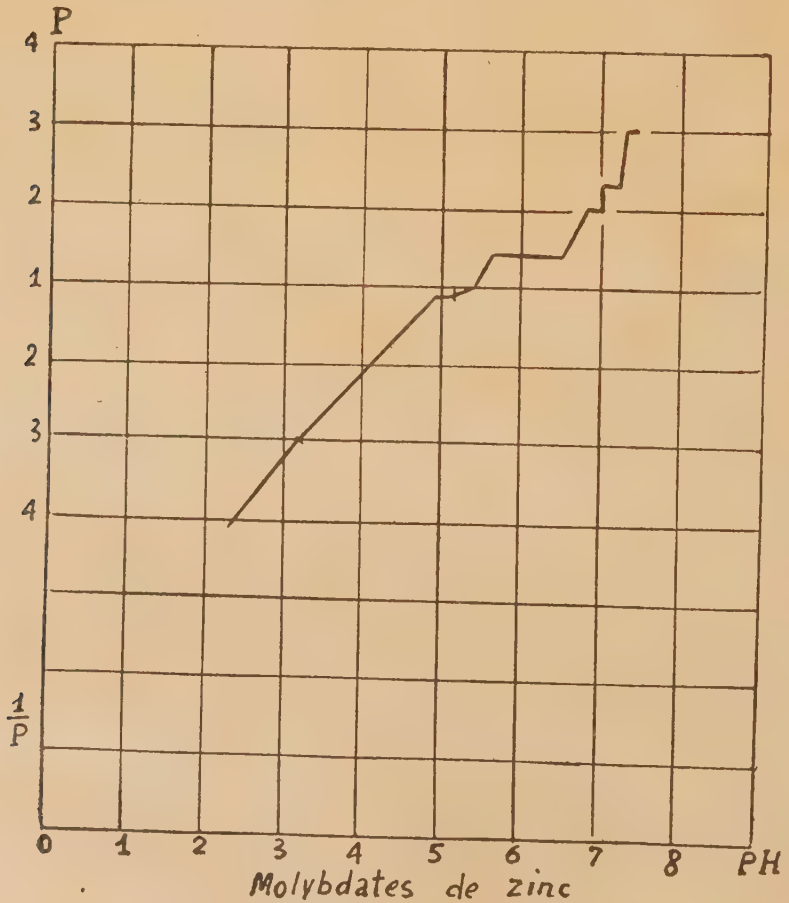
— Le point correspondant au pH 5,4 est relatif au molybdate normal de zinc MoO_3, ZnO ;

— Le palier correspondant à la variation de pH, de 5,6 à 6,5 est relatif au molybdate de zinc $5 \text{ MoO}_3, 7 \text{ ZnO}$;

— Le palier correspondant à la variation de pH de 6,8 à 7, est relatif au molybdate de zinc $\text{MoO}_3, 2 \text{ ZnO}$;

— Le palier correspondant à la variation de pH de 7 à 7,2, est relatif au molybdate de zinc $3 \text{ MoO}_3, 7 \text{ ZnO}$;

— Le palier correspondant à la variation de pH de 7,3 à 7,4 est relatif au molybdate de zinc $\text{MoO}_3, 3 \text{ ZnO}$.



CONCLUSION

Dans cette étude des molybdates de zinc en fonction du pH, nous avons mis en évidence les molybdates de zinc suivants :

MoO_3 , 3 ZnO — 3 MoO_3 , 7 ZnO — MoO_3 , 2 ZnO — 5 MoO_3 , 7 ZnO — MoO_3 , ZnO — 7 MoO_3 , 6 ZnO — 3 MoO_3 , ZnO — 4 MoO_3 , ZnO — l'acide tétramolybdique 4 MoO_3 , H_2O .

Parmi ces corps, seuls le molybdate normal de zinc $\text{MoO}_3 \text{ ZnO}$ et l'acide tétramolybdique sont signalés dans la littérature chimique.



CHAPITRE III

Étude des tungstates de zinc

Les tungstates dérivent de l'anhydride tungstique WO_3 . C'est un anhydride d'acide, qui donne de nombreux tungstates complexes avec les oxydes métalliques.

DONNÉES BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES TUNGSTATES DE ZINC

— Le tungstate neutre de zinc $WO_4 Zn$ a été préparé par GEUTHER et FORSBERG (39);

— Le paratungstate de zinc $12 WO_3, 5 ZnO$ est signalé par ROSENHEIM (40) et GONZALEZ (41).

Suivant ce dernier auteur, la solution de tungstate de sodium était rendue, par addition d'acide chlorhydrique, faiblement alcaline au papier de tournesol, avant la précipitation par une solution d'un sel de zinc. La précipitation est effectuée à l'ébullition;

— Le métatungstate de zinc $4 WO_3, ZnO$ a été signalé par SCHEIBLER (42).

PURETÉ DU TUNGSTATE DE SODIUM EMPLOYÉ

Le produit que nous avons employé pour l'étude des tungstates de zinc, est le tungstate de sodium. La pureté de ce tungstate a été contrôlée par l'analyse qualitative.

La proportion d'eau contenue dans le produit, est déterminée par chauffage: dans une capsule de platine, on pèse

exactement 1 gramme de produit qu'on chauffe pendant deux heures dans une étuve à 120°. Après ce chauffage, la diminution de poids est de 0,1035.

Après un deuxième chauffage de trois heures à 200°, la diminution de poids est de 0,1087. En accord avec ce résultat expérimental, le produit utilisé renferme 2 molécules d'eau

$$\text{WO}_4 \text{Na}_2 2\text{H}_2\text{O}. \text{ Car } \frac{36}{330} = 0,1090.$$

METHODES DE DOSAGE DU TUNGSTENE

1° *Dosage à l'état de tungstate normal de baryum*

(Emile CARRIÈRE et Riza BERKEM) (43)

La solution de tungstate portée à l'ébullition est additionnée d'une solution de chlorure de baryum à 10 % en excès. Mais pour qu'il y ait formation de tungstate normal de baryum Wo_4Ba , il faut que le pH soit supérieur à 7,6. Il faut, en conséquence, qu'avant la précipitation, la solution de tungstate fasse virer au bleu, le bleu de bromothymolphtaléine; pour cela, on acidifie d'abord, la solution par l'acide acétique, puis on l'alcalinise jusqu'au virage désiré.

Nous avons appliqué cette méthode au dosage de l'anhydride tungstique contenu dans le tungstate de sodium: pour une prise d'essai de 1 gr. 47 de tungstate de sodium, on a trouvé

$$\text{Wo}_3 = 1 \text{ gr.}$$

$$\text{Wo}_3 \text{ calculé pour } \text{Wo}_3 \text{Na}_2, 2\text{H}_2\text{O} = \frac{1,47 \times 232}{330} = 1,03$$

2° *Dosage sous forme d'anhydride tungstique* (44)

Le chlorhydrate de benzidine précipite quantitativement les tungstates solubles, sous forme de tungstate de benzidine. Ce tungstate calciné donne un résidu d'anhydride tungstique.

A. — ETUDE DE LA CONSTITUTION
DES TUNGSTATES DE ZINC
PRECIPITES EN FONCTION DU pH,
EN MILIEU NEUTRE ET BASIQUE

A 10 cm³ d'une solution de tungstate de sodium, à 1/2 molgr. de $Wo_4 Na$, 2 H₂O par litre, nous ajoutons à l'ébullition 25 cm³ d'une solution normale de chlorure de zinc. On obtient un précipité blanc. On filtre et on prend le pH du filtrat. On lave le précipité soigneusement, on le sèche et on l'analyse.

Nous faisons varier le pH en ajoutant 1., 2, 3 cm³, etc... de soude normale.

ANALYSE DES TUNGSTATES DE ZINC PRÉCIPITÉS

On détermine « p » en supposant que la formule de tungstate de zinc, soit de la forme $Wo_3 p ZnO$; « p » est donné par la relation.

$$p = \frac{\text{poids d'oxyde de zinc} \times \text{poids molécul. de l'anhydride tungstique}}{\text{poids d'anhydride tungstique} \times \text{poids molécul. de l'oxyde de zinc}}$$

Le poids d'oxyde de zinc et d'anhydride tungstique sont donnés par les dosages de ces deux oxydes dans le précipité de tungstate de zinc.

On dissout une quantité déterminée de tungstate de zinc dans un peu de soude. Dans cette solution neutralisée en présence de méthylorange, on précipite le zinc sous forme de carbonate de zinc par addition d'une solution de carbonate de sodium à 10 %. Après filtration, lavage et séchage du précipité, on le calcine pour le transformer en oxyde de zinc et on pèse.

Dans le filtrat de cette opération, on dose l'anhydride tungstique par une des méthodes déjà décrites.

Exemple: pour une prise d'essai 0 gr. 2368 de tungstate de zinc, on a trouvé:

$$O Zn = 0,0614 \quad , \quad Wo_3 = 0,1744$$

D'où

$$p = \frac{0,0614 \times 232}{0,1744 \times 81,4} = 1$$

Le tungstate obtenu a pour formule $Wo_3 ZnO$. Nous remarquons comme contrôle des analyses, que nous retrouvons la masse de la prise d'essai en faisant la somme des masses d'oxyde de zinc et d'anhydride tungstique trouvées. On a ainsi

$$0,0614 + 0,1744 = 0,2358$$

En répétant les mêmes opérations pour tous les précipités, on obtient les résultats figurant au tableau ci-dessous.

Volume de soude N/1 en cm^3	pH	Masse de O Zn	Masse de Wo_3	OZn + Wo_3	Prise d'essai	p
0	6,3	0,1025	0,26	0,3625	0,3622	1,12
1	6,7	0,1058	0,2197	0,3255	0,326	1,37
2	6,7	0,141	0,29	0,431	0,4322	1,38
3	6,7	0,128	0,2784	0,4064	0,4037	1,31
4	6,7	0,1307	0,2455	0,3762	0,3747	1,52
5	7,1	0,0919	0,1695	0,2614	0,2619	1,54
6	7,1	0,143	0,2206	0,3636	0,3631	1,85
7	7,1	0,1273	0,1918	0,3191	0,32	1,89
8	7,1					
9	7,3	0,09	0,1334	0,2234	0,2235	1,92
10	7,7					
11	7,9	0,1098	0,1519	0,2617	0,2619	2,06
12	8	0,12	0,1635	0,2835	0,2871	2,09
13	8,1	0,1188	0,1474	0,2662	0,2665	2,28
14	8,3	0,0983	0,1112	0,2095	0,2127	2,5
15	8,6	0,141	0,152	0,293	0,2937	2,6
16	8,9	0,1882	0,09	0,2782	0,2787	6
17	8,9	0,2025	0,045	0,2475	0,247	13
18	9,3	0,245	0,019	0,264	0,2683	36
19	10,1	0,1671	0	0,1671	0,1664	
20	11,2					
21	11,8					

TUNGSTATES DE ZINC OBTENUS

— Le *tungstate normal de zinc* $\text{WO}_3 \cdot \text{OZn}$, blanc jaunissant à chaud, précipite aux environs de $\text{pH} = 6,3$;

— Le *tungstate basique* $5 \text{WO}_3, 7 \text{ZnO}$, ($p = 1,4$), blanc, jaunissant à chaud, précipite aux environs de $\text{pH} = 6,7$;

— Le *tungstate basique de zinc* $2 \text{WO}_3, 3 \text{ZnO}$ ($p = 1,5$), blanc, jaunissant à chaud, précipite dans les limites de pH : 6,7 à 7,1;

— Le *tungstate basique de zinc* $\text{WO}_3, 2 \text{ZnO}$, ($p = 2$), blanc à froid, jaune à chaud, précipite dans les limites de pH : 7,3 à 8;

— Le *tungstate basique de zinc* $2 \text{WO}_3, 5 \text{ZnO}$, ($p = 2,5$), blanc à froid, jaune à chaud, précipite dans les limites de pH : 8,3 à 8,6.

Au-delà de $\text{pH} = 8,6$, il y a précipitation des composés mal définis.

B. — ETUDE DE LA CONSTITUTION

DES TUNGSTATES DE ZINC

PRECIPITES EN FONCTION DU pH EN MILIEU ACIDE

On emploie l'acide chlorhydrique normal pour abaisser le pH ; on a obtenu les résultats figurant au tableau ci-dessous :

(Voir tableau page suivante)

REMARQUE

Comme l'acide tungstique, précipite par les acides forts, pour des acidités élevées, pour les additions d'acide chlorhydrique normal supérieures à 10 cm^3 , nous avons opéré de la manière suivante : nous commençons par ajouter 8 cm^3 , d'acide aux 10 cm^3 de la solution de tungstate de sodium, puis à chaud

25 cm^3 d'une solution de chlorure de zinc $\frac{1}{2} \text{Cl}_2 \text{Zn} \frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$

et enfin le complément désiré d'acide chlorhydrique normal.

Volume de ClH N en cm ³	pH	Masse de O Zr	Masse de Wo ₃	OZn + Wo ₃	Prise d'essai	p
1	6,1	0,092	0,2262	0,3182	0,3184	1,15
2	5,9	0,0735	0,21	0,2835	0,2836	0,99
3	5,8	0,0614	0,1744	0,2358	0,2368	1
4	5,7	0,0575	0,2098	0,2673	0,2676	0,78
5	5,5	0,0425	0,1688	0,2113	0,214	0,7
6	5,3	0,057	0,2654	0,3224	0,3227	0,61
7	3,7	0,047	0,2833	0,3303	0,33	0,47
8	2,8	0,0167	0,0783	0,095	0,0948	0,6
9	1,9	0,0175	0,097	0,1145	0,118	0,5
10	1,5	0,01	0,0567	0,0667	0,0676	0,5
11	1,2	0,0183	0,1039	0,1222	0,1265	0,5
12	1,2	0,025	0,1392	0,1642	0,1658	0,51
13	1,2	0,013	0,076	0,089	0,0887	0,48
14	0,3	0,0132	0,15	0,1632	0,1664	0,25
15	0,3	0,0072	0,0872	0,0944	0,0944	0,23
16	0,3	0,0091	0,1074	0,117	0,117	0,24

TUNGSTATES DE ZINC OBTENUS

— Le *tungstate normal de zinc* Wo_3, ZnO , blanc, noircissant à chaud, précipite dans les limites de pH = 6,1 à 5,8;

— Le *tungstate acide de zinc* $2 Wo_3, ZnO$, (p = 0,5), blanc, devenant noir à chaud, précipite dans les limites de pH = 5,5 à 1,2;

— Le *tungstate acide de zinc* $4 Wo_3, ZnO$, (p = 0,25), blanc à froid, verdâtre à chaud, précipite aux environs de pH = 0,3. C'est le métatungstate de zinc.

ETUDE DE LA COURBE POTENTIOMETRIQUE ET CELLE DE LA COURBE $p = f(pH)$

A partir des données des tableaux précédents, nous notons sur de nouveaux tableaux:

1° Le nombre d'équivalents d'acide ou d'alcali ajoutés, rapportés au tungstate de sodium;

2° Le pH du filtrat, dans lequel le tungstate de zinc a pris naissance;

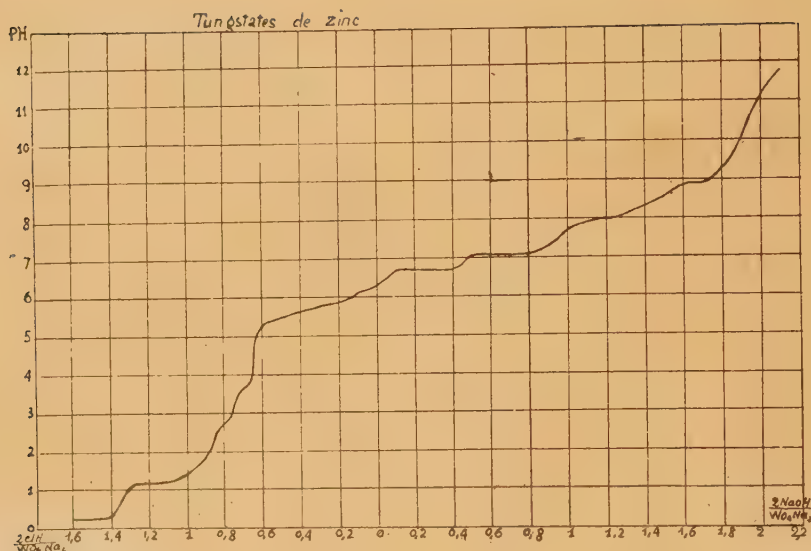
3° La valeur du nombre « p » correspondant au tungstate de zinc précipité Wo_3 p ZnO .

2 Cl H			2 NaOH		
WO_3Na_2O	pH	p	WO_3Na_2O	pH	p
1,6	0,3	0,24	0	6,3	1,12
1,5	0,3	0,23	0,1	6,7	1,37
1,4	0,3	0,25	0,2	6,7	1,38
1,3	1,2	0,48	0,3	6,7	1,31
1,2	1,2	0,51	0,4	6,7	1,52
1,1	1,2	0,5	0,5	7,1	1,54
1	1,5	0,5	0,6	7,1	1,85
0,9	1,9	0,5	0,7	7,1	1,89
0,8	2,8	0,6	0,8	7,1	
0,7	3,7	0,47	0,9	7,3	1,92
0,6	5,3	0,61	1	7,7	
0,5	5,5	0,7	1,1	7,9	2,06
0,4	5,7	0,78	1,2	8	2,09
0,3	5,8	1	1,3	8,1	2,28
0,2	5,9	0,99	1,4	8,3	2,5
0,1	6,1	1,15	1,5	8,6	2,6
			1,6	8,9	6
			1,7	8,9	13
			1,8	9,3	36
			1,9	10,1	
			2	11,2	
			2,1	11,8	

A partir de ces données, il nous est possible de tracer deux courbes:

1° La courbe représentative du pH du milieu liquide, dans lequel le précipité a pris naissance, en fonction des équivalents d'acide ou de base ajoutés au tungstate soluble. Cette courbe constitue la courbe *potentiométrique*;

2° La courbe représentative de « p » en fonction du pH du milieu dans lequel le précipité a pris naissance.



INTERPRÉTATION DE LA COURBE POTENTIOMÉTRIQUE

Le passage d'un composé défini correspond à un point d'inflexion à tangente sinon verticale, du moins de pente maxima, sur la courbe représentative de pH en fonction des équivalents d'acide ou de base ajoutés au tungstate soluble.

Cette courbe présente des variations assez brusques de pH par addition d'acide ou de base, impliquant le passage par les sels définis.

— La variation de pH de 1,5 à 3,7, indique le passage par le tungstate $5 WO_3, ZnO$;

— La variation de pH de 3,7 à 5,3, indique le passage par le tungstate $3 WO_3, ZnO$;

— La variation de pH de 5,5 à 6,1, indique le passage par le tungstate $3 WO_3, 2 ZnO$;

— La variation de pH de 6,1 à 6,7 indique le passage par le tungstate normal de zinc WO_3, ZnO ;

— La variation de pH de 6,7 à 7,1, indique le passage par le tungstate de zinc $2 WO_3, 3 ZnO$;

— La variation de pH de 7,1 à 8, indique le passage par le tungstate de zinc $WO_3, 2 ZnO$;

— La variation de pH de 8,3 à 8,9, indique le passage par le tungstate de zinc $2 \text{ Wo}_3, 5 \text{ ZnO}$;

— La variation de pH de 8,9 à 11,8, indique le passage par le tungstate de zinc $\text{Wo}_3, 3 \text{ ZnO}$.

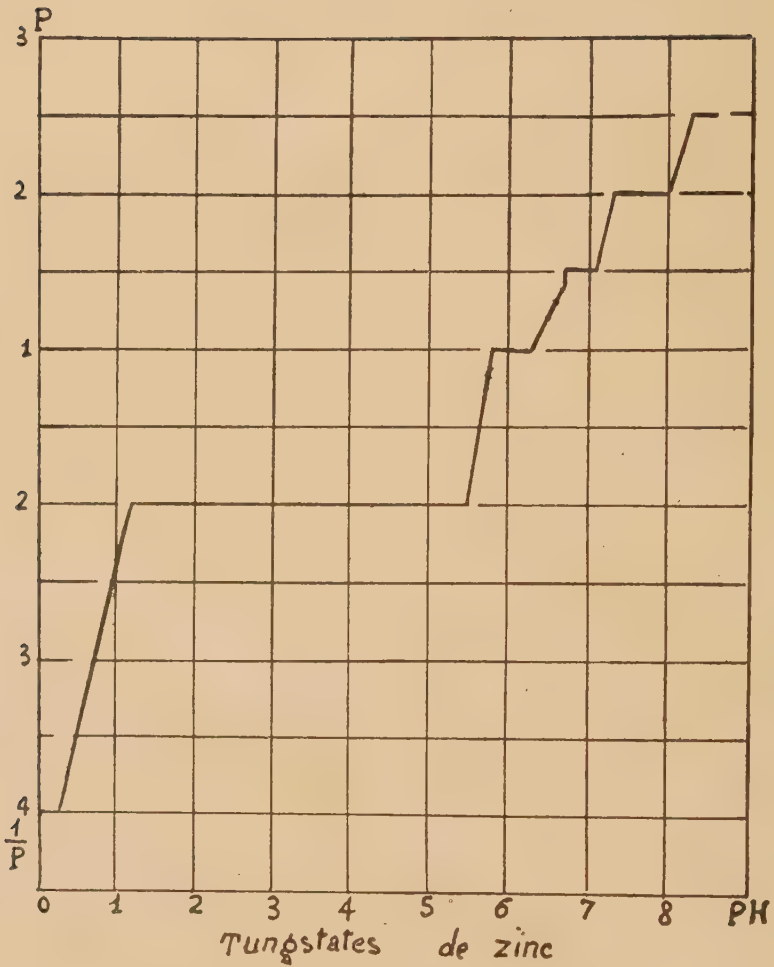
Rassemblons dans le tableau ci-dessous, les résultats concernant les valeurs de « p » en fonction de pH, pour les solutions d'une part et pour les précipités d'autre part.

p	pH en solution	pH en précipitation
3,0	8,9 à 11,8	
2,5	8,3 à 8,9	8,3 à 8,6
2	7,1 à 8	7,3 à 8
1,5	6,7 à 7,1	6,7 à 7,1
1,4		6,7
1	6,1 à 6,7	5,8 à 6,3
0,66	5,5 à 6,1	
0,5		1,2 à 5,5
0,33	3,7 à 5,3	
0,25		0,3
0,2	1,5 à 3,7	

Nous voyons qu'il y a une assez bonne concordance entre les sels obtenus par précipitation et les sels prédominants en solution.

ETUDE DE LA COURBE $p = f(\text{pH})$

Dans le cas de cette courbe, représentative de « p » en fonction du pH du milieu dans lequel le précipité a pris naissance, la précipitation d'un composé défini correspond à un palier ou à un point anguleux.



— Le pH égal à 0,3 est relatif à la précipitation du métatungstate de zinc, $4 \text{ Wo}_3, \text{ ZnO}$;

— La variation de pH de 1,2 à 5,5 est relative à la précipitation du tungstate de zinc $2 \text{ Wo}_3, \text{ ZnO}$;

— La variation de pH de 5,8 à 6,3 est relative à la précipitation du tungstate normal de zinc $\text{Wo}_3, \text{ ZnO}$;

— Le pH = 6,7 est relatif à la précipitation du tungstate de zinc $5 \text{ Wo}_3, 7 \text{ ZnO}$;

— La variation de pH de 6,7 à 7,1 est relative à la précipitation du tungstate de zinc $2 \text{ Wo}_3, 3 \text{ ZnO}$;

— La variation de pH de 7,3 à 8 est relative à la précipitation du tungstate de zinc $\text{Wo}_3, 2 \text{ ZnO}$;

— La variation de pH de 8,3 à 8,6 est relative à la précipitation du tungstate de zinc $2 \text{ Wo}_3, 5 \text{ ZnO}$.

CONCLUSION

Dans cette étude de formation des tungstates de zinc en fonction de pH, nous avons mis en évidence les tungstates de zinc suivants :

— Le métatungstate de zinc $4 \text{ Wo}_3, \text{ ZnO}$, signalé par SCHEIBLER (42) ;

— Le bitungstate de zinc $2 \text{ Wo}_3, \text{ ZnO}$;

— Le tungstate normal de zinc $\text{Wo}_3, \text{ ZnO}$, signalé par GEUTHER et FØRSBERG (39) et les tungstates basiques de zinc de formules $5 \text{ Wo}_3, 7 \text{ ZnO} - 2 \text{ Wo}_3, 3 \text{ ZnO} - \text{Wo}_3, 2 \text{ ZnO} - 2 \text{ Wo}_3, 5 \text{ ZnO}$.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Nous avons apporté une contribution d'une part à l'étude de l'hydrolyse du chlorure, du nitrate et du sulfate de zinc et, d'autre part, à l'étude des vanadates, molybdates et tungstates de zinc.

L'étude de l'hydrolyse du chlorure et du nitrate de zinc a mis en évidence que ces deux sels se comportent de la même manière.

Pour une concentration de chlorure de zinc comprise entre 0,1 molgr. par litre et 0,00620 molgr. par litre, l'hydrolyse est représentée par l'équation

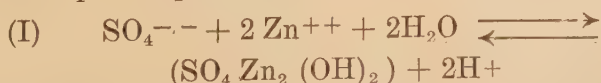


Pour une concentration de chlorure de zinc comprise entre 0,0062 molgr. par litre et 0,00074 molgr. par litre, l'hydrolyse est représentée par l'équation

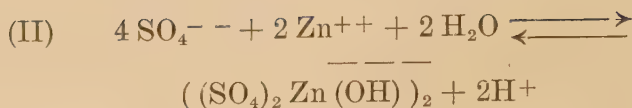


L'hydrolyse du chlorure et du nitrate de zinc est faible, inférieure au millième et elle va en diminuant lorsque la dilution croît.

Pour une concentration en sulfate de zinc comprise entre 0,1 molgr. par litre et 0,0125 molgr. par litre, l'hydrolyse est représentée par l'équation I



Pour une concentration en sulfate de zinc comprise entre 0,0125 molgr. par litre et 0,00625 molgr. par litre, l'hydrolyse est représentée par l'équation II



Pour une concentration en sulfate de zinc comprise entre 0,00625 molgr. par litre et 0,00039 molgr. par litre, l'équation d'hydrolyse est représentée par l'équation I.

L'hydrolyse du sulfate de zinc est faible, de l'ordre du millième, elle est un peu plus grande que celle du chlorure de zinc, l'acide sulfurique étant un acide moins fort que l'acide chlorhydrique.

L'étude méthodique de la précipitation des vanadates de zinc en fonction du pH nous a permis de mettre en évidence l'existence des vanadates suivants:

5 V ₂ O ₅ , ZnO	(pH : 0,7 à 1,7)
5 V ₂ O ₅ , 2 ZnO	(pH : 3,3)
2 V ₂ O ₅ , ZnO	(pH : 3,5 à 4,3)
2 V ₂ O ₅ , 7 ZnO	(pH : 4,4 à 6,7)
V ₂ O ₅ , 6 ZnO	(pH : 9,1 à 9,9)

De même, nous avons caractérisé les molybdates de zinc suivants:

4 MoO ₃ , ZnO	(pH : 2,4)
3 MoO ₃ , ZnO	(pH : 3,3)
7 MoO ₃ , 6 ZnO	(pH : 4,9 à 5,1)
MoO ₃ , ZnO	(pH : 5,4)
5 MoO ₃ , 7, ZnO	(pH : 5,6 à 6,5)
MoO ₃ , 2 ZnO	(pH : 6,8 à 7)
3 MoO ₃ , 7 ZnO	(pH : 7 à 7,8)
MoO ₃ , 3 ZnO	(pH : 7,3 à 7,4)

Nous avons aussi caractérisé les tungstates de zinc suivants:

4 Wo ₃ , ZnO	(pH : 0,3)
2 Wo ₃ , ZnO	(pH : 1,2 à 5,5)
Wo ₃ , ZnO	(pH : 5,8 à 6,3)
5 Wo ₃ , 7 ZnO	(pH : 6,7)
2 Wo ₃ , 3 ZnO	(pH : 6,7 à 7,1)
Wo ₃ , 2 ZnO	(pH : 7,3 à 8)
2 Wo ₃ , 5 ZnO	(pH : 8,3 à 8,6)

Il y a une plus grande analogie entre les courbes potentiométriques relatives aux tungstates de zinc et aux molybdates de zinc, qu'avec la courbe potentiométrique des vanadates de zinc. Ce qui n'est pas surprenant puisque le molybdène et le tungstène appartiennent à la même famille d'éléments et à la même colonne de la classification périodique.

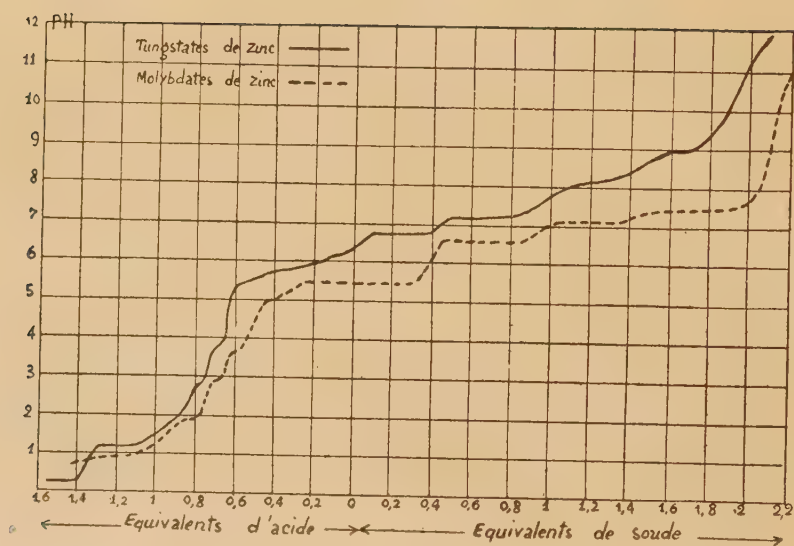
Quatre molybdates et quatre tungstates présentent la même composition. Ce sont respectivement :

4 MoO ₃ , ZnO	4 Wo ₃ , ZnO
MoO ₃ , ZnO	Wo ₃ , ZnO
5 MoO ₃ , 7 ZnO	5 Wo ₃ , 7 ZnO
MoO ₃ , 2 ZnO	Wo ₃ , 2 ZnO

Les molybdates nécessitent, pour leur précipitation des pH plus faibles que ceux exigés pour la précipitation des tungstates correspondants.

On obtient une plus grande variété de tungstates et de molybdates de zinc, que de vanadates de zinc.

Dans son ensemble, la courbe potentiométrique relative aux tungstates de zinc se situe au-dessus de celle relative aux molybdates de zinc. Ce résultat corrobore les observations présentées par CARRIÈRE et GUITER (45), à propos des tungstates et molybdates de sodium. Ces auteurs avaient rendu compte de ces positions respectives en attribuant une acidité plus faible à l'acide tungstique qu'à l'acide molybdique.



BIBLIOGRAPHIE

- (1) CARRIÈRE, GUITER, PORTAL. — *Bull. Soc. Chim.*, 1947, p. 68-70.
- (2) VORNESENSKH et STRATOVONA. — *J. Russ. Ph. Ch. Soc.*, 1928, 68, 771.
- (3) DENHAM. — *Z. Anorg. Chem.*, 1908, 57, 386.
- (4) PERROT. — *Bull. Soc. Chim.* (3), 1895, 13, 975; (3) 1901, 25, 786.
- (5) RENAUD. — *Pascal*, tome VII, p. 182.
- (6) MYLIUS et DIETZ. — *Z. Anorg. Chem.*, 1905, 44, 217.
- (7) SCHLINDLER. — *Mag. Pharm.*, 1830, 31, 167; 1831, 36, 43.
- (8) CARRIÈRE et FAURE. — *Bull. Soc. Chim.*, 1942, 9, 809-813.
- (9) CARRIÈRE et LAFITTE. — *Bull. Soc. Chim.*, 1945, 12, 833-836.
- (10) RIZA BERKEM. — *Thèse Montpellier*, 1938, p. 115-119.
- (11) GUITER. — *C. R.*, 1946, 223, 153-154; *C. R.*, 1946, 222, 203-204.
- (12) QUININ (Mlle), — *C. R.*, 1935, 201, 1176.
- (13) DEVARDA. — *Tradwel*, 1939, 2, 416.
- (14) MYLIUS et FUNK. — *Ber.*, 1897, 30, 1718. *Abband. Phys. Tsch. Teich.*, 1900, 3, 438.
- (15) ORDWAY. — *Am. J. Sc.* (2), 1859, 27, 14.
- (16) MILLON. — *C. R.* 1842, 14, 905.
- (17) PIERRE. — *Ann. Chim. Phys.* (3), 1846, 16, 239.
- (18) GRAHAM. — *Leibigs Ann.*, 1839, 29, 17.
- (19) GROTRIAN. — *Wied Ann.*, 1879, 7, 48.
- (20) LONG. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1896, 8, 120.
- (21) MOODY. — *Am. J. Sci.*, 1906, 22, 176.

- (22) DENHAM. — *Z. Anorg. Chem.*, 1908, 57, 381.
(23) COLSON. — *C. R.*, 1904, 139, 199, 857; 1905, 140, 372.
(24) RENAUD. — *Pascal*, t. 7, p. 219.
(25) MITSCHERLICH. — *Pogg. Ann.*, 1826, 8, 427.
— VON HAUER. — *Pogg. Ann.*, 1865, 125, 636.
(26) GUITER. — *Thèse Montpellier*, 1938.
(27) DITTE. — *C. R.* 1944, 1887, 104, 902, 1061, 1068, 1705.
Ann. Chim. Phys., 1888, 13, 190.
(28) RADAU. — *Beitrag Zur Kenntniss Vanadinseuer Salze*,
Konigsberg, 1888, *Leibigs Ann.*, 1889, 251, 114.
(29) BERZELIUS. — *Acad. Handtl. Stockholm*, 1-1831; *Ann.*
Chim. Phys., 1831, 47, 337.
(30) DITTE. — *C. R.*, 188, 96, 1048.
(31) EPHRAIM et BECK. — *Helvetica Chim. Acta.*, 1926, 9, 38.
(32) GUITER. — *Thèse Montpellier*, 1938, p. 101.
(33) EDGAR. — *Z. Anorg. Chem.*, 1908, 58, 375, 74; 61, 280; 1909,
62, 77; *J. Ac. Chem. Soc.*, 1927, 38, 2369, 1916.
LUNDEL et KNOWLES. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1921, 42, 1560.
DEL FRESDO et VALDES. — *An. Soc. Espan. Fis. Quim.*,
1929, 27, 368.
(34) MANASSEWITSCH. — *Dissert. Berne*, 1900.
(35) CARRIÈRE et LASRI (Mlle). — *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 1271.
(36) CARRIÈRE et LASRI (Mlle). — *C. R.*, 1938, 207, 1048.
(37) CARRIÈRE et GUITER. — *Bull. Soc. Chim.*, 1945, 12, 75.
(38) TRAVERS (A.) et MALAPRADE. — *Bull. Soc. Chim.*, 1926, 39,
1409.
(39) GEUTHER et FORSBERG. — *Ann.*, 1861, 120, 270.
(40) ROSENHEIM. — *Z. Anorg. Chem.*, 1916, 96, 139.
(41) GONZALEZ. — *J. Prakt. Chem.*, 1887, 36, 44.
(42) SCHEIBLER. — *J. Prakt. Chem.*, 1860, 80, 204.
(43) CARRIÈRE (Emile) et BERKEM (Riza). — *Bull. Soc. Chim.*,
1937, 4, 1939.
(44) KNORR. — *Ber.*, 1905, 38, 783.
(45) CARRIÈRE et GUITER. — *Bull. Soc. Chim.*, 1945, 12, 334.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTE

Microscope électronique

Vu et approuvé :

Montpellier, le 20 juin 1947.

*Le Doyen de la Faculté des Sciences
de Montpellier,*

P. MATHIAS.

Vu et permis d'imprimer :
Montpellier, le 23 juin 1947.

*Le Recteur de l'Académie,
pour le Recteur:*

le Vice-Président du Conseil de l'Université,
E. GIRAUD.

TABLE DES MATIÈRES

PREMIERE PARTIE

Contribution à l'étude du chlorure, du nitrate et du sulfate de zinc

	Page
CHAPITRE PREMIER. — <i>Etude des courbes de neutralisation du chlorure, du nitrate et du sulfate de zinc et méthode de dosage des sels de zinc</i>	19
CHAPITRE II. — <i>Etude de l'hydrolyse du chlorure de zinc</i>	29
CHAPITRE III. — <i>Etude de l'hydrolyse du nitrate de zinc</i>	41
CHAPITRE IV. — <i>Etude de l'hydrolyse du sulfate de zinc</i>	49

DEUXIEME PARTIE

Contribution à l'étude des vanadates, des molybdates et tungstates de zinc en fonction du pH

CHAPITRE PREMIER. — <i>Etude des vanadates de zinc</i>	61
CHAPITRE II. — <i>Etude des molybdates de zinc</i>	73
CHAPITRE III. — <i>Etude des tungstates de zinc</i>	89
RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS	101
BIBLIOGRAPHIE	105

**Imprimerie
Clément BRUNEL
18, rue Dom-Vaissette
MONTPELLIER
1947**

